



Étude expérimentale et modélisation de l'auto-cicatrisation des matériaux cimentaires avec additions minérales

Kelly Olivier

► To cite this version:

Kelly Olivier. Étude expérimentale et modélisation de l'auto-cicatrisation des matériaux cimentaires avec additions minérales. Génie civil. Université Paris Saclay (COMUE); Université de Sherbrooke. Département de physique, 2016. Français. NNT : 2016SACLN002 . tel-01314431

HAL Id: tel-01314431

<https://theses.hal.science/tel-01314431>

Submitted on 11 May 2016

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

NNT : 2016SACLN002

THÈSE DE DOCTORAT
de
L'UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE
et de
L'UNIVERSITÉ PARIS-SACLAY
préparée à l'École Normale Supérieure de Cachan

ÉCOLE DOCTORALE n°579
Sciences mécaniques et énergétiques, matériaux et géosciences - SMEMAG
Spécialité de doctorat : Génie Civil

Par

Mme Kelly OLIVIER

Étude expérimentale et modélisation de l'auto-cicatrisation des matériaux cimentaires
avec additions minérales

Thèse présentée et soutenue à Cachan, le 14 janvier 2016 :

Composition du Jury :

M. Luc Courard	Professeur, Université de Liège, Belgique	Président du jury
Mme Laure Chomat	Docteur, CEA Saclay, France	Examinatrice
M. Ahmed Loukili	Professeur, École Centrale de Nantes, France	Rapporteur
M. Ammar Yahia	Professeur, Université de Sherbrooke, Canada	Rapporteur
Mme Aveline Darquennes	Maitre de conférences, ENS Cachan, France	Encadrante
M. Farid Benboudjema	Professeur, ENS Cachan, France	Co-directeur de thèse
M. Richard Gagné	Professeur, Université de Sherbrooke, Canada	Co-directeur de thèse



Université Paris-Saclay

Espace Technologique / Immeuble Discovery

Route de l'Orme aux Merisiers RD 128 / 91190 Saint-Aubin, France



Titre : Étude expérimentale et modélisation de l'auto-cicatrisation des matériaux cimentaires avec additions minérales

Mots clés : Auto-cicatrisation, Matériaux cimentaires, Laitier de haut-fourneau, fissuration

Résumé : L'auto-cicatrisation des fissures des matériaux cimentaires présente un intérêt important pour améliorer leur durabilité (propriétés de transfert par exemple). L'impact du laitier de haut-fourneau sur ce phénomène a été peu étudié bien qu'il ait été observé sur des ouvrages du Génie Civil. Dans cette étude, la cinétique et l'amplitude de l'auto-cicatrisation ont été suivies par des essais non destructifs : la tomographie aux rayons X et la perméabilité à l'air, pour une fissuration créée à 7 jours et à 28 jours. Les résultats montrent que le laitier de haut-fourneau possède un potentiel d'auto-cicatrisation intéressant pouvant dépasser les résultats obtenus pour les formulations de référence sans laitier. Ce bon potentiel dépend des caractéristiques physico-chimiques des matériaux brutes et du potentiel d'hydratation de la formulation au cours du temps. De plus pour suivre l'auto-cicatrisation, un nouvel essai a été mis en place afin de fissurer les éprouvettes de mortier par retrait gêné et d'étudier l'auto-cicatrisation d'une fissure naturelle. Cet essai s'est avéré efficace sur la formulation de référence.

Une caractérisation des produits de cicatrisation par MEB-EDS témoigne de la formation de nouveaux produits dans les fissures et de l'impact important des conditions de stockage sur le type de produits formés : des C-S-H pour un stockage sous eau et des carbonates de calcium pour un stockage en chambre humide (CO_2 + eau). Les résultats de migration aux chlorures de nano-indentation montrent que ces produits de cicatrisation possèdent de bonnes propriétés de durabilité et des propriétés mécaniques à l'échelle microscopique intéressantes (pour le carbonate de calcium).

Enfin, une modélisation du phénomène d'auto-cicatrisation est proposée au moyen du code de calcul de géochimie PHREEQC. L'étude a révélé le potentiel intéressant de PHREEQC pour modéliser l'auto-cicatrisation et en faire un outil de prédiction du phénomène.

Title : Experimental study and modelisation of self-healing cementitious materials with mineral additions

Keywords : Self-healing, Cementitious materials, Blast-furnace slag, cracking

Abstract : Self-healing of cementitious materials presents great interest to improve the durability of concrete structure (transfer properties for example). The impact of blast-furnace slag on this phenomenon is not yet clear even if the self-healing of concrete with blast-furnace slag was observed in building sites. To understand the blast-furnace slag influence, non-destructive methods were used to follow self-healing: X-ray tomography and gas permeability test. All specimens were cracked at 7 days and 28 days. The results show that the blast furnace slag has an interesting self-healing potential that can exceed the reference formulation results. This good potential depends on the physico-chemical characteristics of the raw materials and the hydration potential of the formulation over time. In addition to follow the self-healing, a new trial was set up to crack mortar specimens by restrained shrinkage and study the self-healing of a natural crack.

In addition to follow the self-healing, a new trial was set up to crack mortar specimens by restrained shrinkage and study the self-healing of a natural crack. This test has proven effective over the reference formulation. The SEM with EDS analysis showed the formation of new products in the crack and the impact of storage conditions on these products : C-S-H for specimens stored in water and calcium carbonate for specimens stored in a damp chamber (CO_2 + water). Migration chlorures and nano-indentation tests results showed that self-healing products had interesting durability properties and micro-mechanical properties (for calcium carbonate).

Finally, self-healing modelling is proposed by means of geochemistry PHREEQC calculation code. The study revealed interesting potential PHREEQC to model self-healing phenomenon and make it a of predictive tool.



*“Voilà, nous commençons !
Quand nous serons arrivés à la fin de l’histoire,
nous en saurons plus que nous en savons maintenant”*

Hans Christian Andersen
Sneedronningen, traduction Marc Auchet

REMERCIEMENTS

Je souhaite tout d'abord remercier mes directeurs de thèse Farid Benboudjema et Richard Gagné de m'avoir permis de réaliser cette thèse en cotutelle entre la France et le Québec. Leurs soutiens, leurs disponibilités et leurs aides scientifiques m'ont permis de mener à bien ce projet, je les en remercie vivement. Je tiens ensuite à remercier Aveline Darquennes, co-encadrante de cette thèse, qui m'a beaucoup apporté dans ce projet. Toutes nos conversations aussi bien scientifiques que diverses m'ont énormément apportés et m'ont permis d'avancer en permanence. J'ai eu beaucoup de plaisir à travailler avec cette équipe encadrante qui m'a aidé jusqu'au bout.

Je tiens ensuite à remercier l'ensemble des membres du jury de thèse pour leurs remarques et questions constructives : Ahmed Loukili et Ammar Yahia pour avoir accepté de rapporter cette thèse ; Luc Courard pour avoir présider cette soutenance ; Laure Chomat qui par ses questions permet d'avoir un autre regard sur ce travail.

Je souhaite également remercier tous les laboratoires de recherche et les professionnels qui m'ont aidé durant ce projet : merci à l'École Spéciale des Travaux Publics, l'École Centrale de Paris, le Centre de l'Énergie Atomique, l'École des Mines de Douai, Lafarge et Ecocem.

Bien sûr ce projet n'aurait pas été le même sans les compétences inestimables du personnel des deux laboratoires dans lesquels j'ai travaillé. Je tiens à remercier vivement les professionnels de recherche et les techniciens de l'Université de Sherbrooke et du LMT pour leurs aides, leurs savoir-faires et la bonne ambiance qu'ils apportent. Je remercie également le personnel administratif pour leur professionnalisme, un clin d'oeil particulier pour Pascale et Amel dont la bonne humeur m'a beaucoup apportée durant la thèse.

Mes remerciements vont ensuite à l'ensemble de mes collègues des deux laboratoires. Grâce à leurs aides, leurs conseils et les bons moments passés avec eux, les étapes difficiles de la thèse ont été surmontées. Un grand merci à Edouard et Marie, merci à Claire, Théau, Alexandre, Adrien, Maxime et tous les autres du LMT. Merci à tous mes collègues de l'Université de Sherbrooke Sihem, Marie, Salma, Jean, Etienne, Alexandre Sainte-Marie, Félix, Gino, Élyse, Jérôme et tous les autres. Merci mes colloques, Félicia, Han, Enora. Je tiens à remercier tout particulièrement Alexandre Martin et Jean Bergeron, devenus bien plus que des collègues de bureau, ils ont contribué à rendre l'année passée à Sherbrooke exceptionnelle. Merci de m'avoir accueilli chez vous et de m'avoir fait découvrir la vie québécoise. Les remerciements s'étendent évidemment à Émilie, Maya, Corinne et Emmanuel !

Je souhaite également remercier mes amis de longue date ainsi que Victoria, Andrés et Paco pour leur soutien et les bons moments passés avec eux.

Je remercie ensuite ma famille et tout particulièrement mes parents qui m'ont soutenu et beaucoup aidé moralement pendant toutes ces longues années d'études.

Enfin, je ne peux conclure sans remercier Andrés pour son soutien, son aide, sa présence à mes côtés durant cette thèse.

SOMMAIRE

LISTE DES FIGURES	11
LISTE DES TABLEAUX	16
INTRODUCTION	18
CHAPITRE I : ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE	21
I.1. CIMENT PORTLAND ET LAITIER DE HAUT-FOURNEAU	21
I.1.1. Le ciment Portland.....	21
I.1.1.1. Fabrication.....	21
I.1.1.2. Composition.....	21
I.1.1.3. Hydratation.....	21
I.1.2. Le laitier de haut-fourneau	24
I.1.2.1. Fabrication.....	24
I.1.2.2. Composition.....	25
I.1.2.2.1. Hydraulité du laitier de haut-fourneau	26
I.1.2.2.2. La partie vitreuse	26
I.1.2.2.3. La composition chimique	27
I.1.2.2.4. La finesse	27
I.1.2.3. Hydratation.....	28
I.1.2.3.1. Laitier de haut-fourneau activé	28
I.1.2.3.2. Cas particulier : mélange ciment + laitier de haut-fourneau	29
I.2. SENSIBILITE A LA FISSURATION DES MATERIAUX AVEC LAITIER DE HAUT-FOURNEAU	32
I.2.1. Résistances et modules d'Young.....	32
I.2.2. Porosité et distribution de la taille des pores.....	33
I.2.3. Retraits.....	34
I.2.3.1. Retrait endogène	34
I.2.3.2. Retrait de dessiccation	36
I.2.3.2.1. La pression capillaire.....	36
I.2.3.2.2. La pression de disjonction.....	37
I.2.3.2.3. La variation d'énergie surfacique.....	37
I.2.4. Fluage	38
I.2.4.1. Fluage propre.....	38
I.2.4.2. Fluage de dessiccation	39
I.2.5. Bilan : Sensibilité à la fissuration des formulations à base de laitier de haut-fourneau vis-à-vis du retrait de dessiccation	40
I.3. AUTO-CICATRISATION DES MATERIAUX CIMENTAIRES	41
I.3.1. Les mécanismes	41
I.3.1.1. La continuité de l'hydratation.....	41
I.3.1.2. La formation de carbonate de calcium (ou carbonatation)	41
I.3.1.3. Bilan sur les deux mécanismes de l'auto-cicatrisation	43
I.3.2. Les bactéries	43
I.3.3. Autres techniques	43
I.3.4. Paramètres influents sur l'auto-cicatrisation.....	44
I.3.4.1. Conditions de stockage.....	44
I.3.4.1.1. Influence de l'humidité relative	44
I.3.4.1.2. Influence d'un stockage sous un écoulement d'eau	44
I.3.4.1.3. Influence de la composition de l'eau	45
I.3.4.1.4. Influence d'un stockage cyclique	45
I.3.4.2. Largeur de la fissure.....	46
I.3.4.3. Âge de fissuration	46
I.3.4.4. Rapport E/L.....	47
I.3.4.5. Application d'une pression lors du stockage	48
I.3.4.6. Température.....	48
I.3.4.7. Type de matériau.....	49
I.3.4.7.1. Laitiers de haut-fourneau	49
I.3.4.7.2. Cendres volantes	51
I.3.4.7.3. Fumée de silice	52
I.3.4.7.4. Les autres matériaux cimentaires	52

I.3.5. Évolution des propriétés	54
I.3.5.1. Cinétique d'auto-cicatrisation	56
I.3.5.2. Résistances	57
I.3.5.3. Raideur	58
I.3.5.4. Propriétés de transfert	59
I.3.5.5. Produits de cicatrisation	61
I.3.5.6. Refissuration	62
I.4. MODELISATION DE L'AUTO-CICATRISATION	63
I.4.1. Recouvrance de la résistance	63
I.4.2. Précipitation des produits	65
I.5. CONCLUSION	70
CHAPITRE II : PROBLEMATIQUE ET OBJECTIFS DU PROJET DE RECHERCHE	71
II.1. PROBLEMATIQUE	71
II.2. OBJECTIFS	72
II.3. METHODOLOGIE	73
II.3.1. Choix des matériaux	73
II.3.2. Mortier Thermiquement Équivalent (MTE)	74
CHAPITRE III : CARACTERISATION DES MATERIAUX	77
III.1. DRX ET FRX	77
III.2. GRANULOMETRIE LASER	79
III.3. FINESSE DE BLAINE	82
III.4. PERTE AU FEU	83
III.5. BILAN	84
CHAPITRE IV : SUIVI DE L'HYDRATATION DES MATERIAUX CIMENTAIRES	85
IV.1. DETERMINATION DU DEGRE D'HYDRATATION	86
IV.1.1. Méthodes de détermination	86
IV.1.1.1. La mesure au laboratoire : $w(t)$ et $Q(t)$	87
IV.1.1.1.1. La teneur en eau liée par la thermogravimétrie $w(t)$	87
IV.1.1.1.2. La quantité de chaleur dégagée $Q(t)$ par calorimétrie semi-adiabatique	90
IV.1.1.2. La mesure à l'infini : w_{∞} et Q_{∞}	91
IV.1.1.2.1. La teneur en eau liée à l'infini w_{∞}	92
IV.1.1.2.2. La quantité de chaleur dégagée à l'infini Q_{∞}	94
IV.1.2. Degré d'hydratation et thermogravimétrie	95
IV.1.2.1. La teneur en eau liée	95
IV.1.2.2. Degré d'avancement	97
IV.1.2.3. Degré d'hydratation	98
IV.1.3. Degré d'hydratation et calorimétrie semi-adiabatique	100
IV.1.3.1. La température	100
ii. Dégagement de chaleur et chaleur cumulée	101
IV.1.3.2. Degré d'avancement et degré d'hydratation	103
IV.1.4. Bilan	105
IV.2. DETERMINATION DU DEGRE DE REACTION POZZOLANIQUE	107
IV.2.1. Méthodes de détermination	107
IV.2.2. Teneur en portlandite	107
IV.2.3. Degré de réaction pouzzolanique	110
IV.2.4. Bilan	111
IV.3. SUIVI DE L'ÉVOLUTION DE L'HYDRATATION PAR METHODE DESTRUCTIVE	112
IV.3.1. Méthode : évolution des résistances à la compression et traction	112
IV.3.2. Résistances à la compression	112
IV.4. BILAN ET CORRELATION DES RESULTATS	115
CHAPITRE V : SUIVI DE L'AUTO-CICATRISATION	116
V.1. SUIVI DE L'AUTO-CICATRISATION PAR PERMEABILITE A L'AIR	116
V.1.1. Fissuration par retrait gêné	116
V.1.1.1. Dimensionnement du dispositif	116
I.1.1. Essais de retraits endogène et de dessiccation	118

V.1.1.1.1. Principe	118
V.1.1.1.2. Validation de la table de retrait	120
V.1.1.1.3. Résultats	120
V.1.1.2. Dispositif final	125
V.1.1.3. Résultats	125
V.1.2. <i>Fissuration par cœur expansif</i>	128
V.1.2.1. Fonctionnement du dispositif	128
V.1.2.2. Validation des fissures le jour de fissuration	130
V.1.2.3. Observations au microscope optique de l'évolution de la surface de la fissure	131
V.1.3. <i>Quantification de l'auto-cicatrisation par mesures de débit d'air</i>	133
V.1.3.1.1. Impact de l'âge de fissuration	134
V.1.3.1.2. Impact de la taille initiale de la fissure	135
V.1.3.1.3. Impact du laitier de haut-fourneau	136
V.2. SUIVI DE L'AUTO-CICATRISATION PAR TOMOGRAPHIE A RAYONS X	137
V.2.1. <i>Méthode</i>	137
V.2.1.1. Choix des échantillons	137
V.2.1.2. Réalisation des éprouvettes	138
V.2.1.3. Analyses des données	139
V.2.1.4. Validation de la méthode	143
V.2.2. <i>Évolution du volume de produits formés dans la profondeur de la fissure</i>	144
V.2.2.1. Impact des conditions de stockage	147
V.2.2.2. Impact du laitier de haut-fourneau sur l'auto-cicatrisation	148
V.3. CONCLUSIONS	151
CHAPITRE VI : PRODUITS DE CICATRISATION : ANALYSE ET MODELISATION	152
VI.1. CARACTERISATIONS DES PRODUITS DE CICATRISATION	152
VI.1.1. <i>Identification des produits de cicatrisation par MEB-EDS</i>	152
VI.1.1.1. Préparation des échantillons	152
VI.1.1.2. Produits observés	155
VI.1.1.2.1. Fissuration à 7 jours	155
VI.1.1.2.2. Fissuration à 28 jours	158
VI.1.1.3. Bilan	159
VI.1.2. <i>Propriétés de durabilité (essai de migration aux chlorures)</i>	160
VI.1.2.1. Principe de l'essai	160
VI.1.2.1.1. Réalisation des éprouvettes	160
VI.1.2.1.2. Détermination de la teneur en chlorures dans la solution cathodique	161
VI.1.3. <i>Résultats</i>	162
VI.1.3.1.1. Atteinte du régime permanent	162
VI.1.3.1.2. Coefficient de migration D_{eff}	164
VI.1.3.1.3. Influence de la taille de la fissure sur le coefficient de migration	165
VI.1.3.1.4. Comparaison entre les coefficients de diffusion théoriques et expérimentaux	166
VI.1.3.2. Bilan	167
VI.2. PROPRIETES MECANQUES DES PRODUITS DE CICATRISATION	168
VI.2.1. <i>Principe de la nano-indentation</i>	168
VI.2.2. <i>Préparation des échantillons</i>	169
VI.2.3. <i>Mise en place de l'échantillon sur le dispositif</i>	170
VI.2.4. <i>Réalisation des essais</i>	170
VI.2.5. <i>Interprétation des résultats</i>	170
VI.2.5.1. Calcul de la dureté H	171
iii. Calcul du module E_m	172
VI.2.6. <i>Résultats</i>	173
VI.2.6.1. Les anhydres	173
VI.2.7. <i>Les hydrates (C-S-H)</i>	176
VI.2.8. <i>Carbonate de calcium</i>	179
VI.2.9. <i>Bilan</i>	181
VI.3. MODELISATION DES PRODUITS DE CICATRISATION	182
VI.3.1. <i>Description du code : PHREEQC</i>	182
VI.3.1.1. Qu'est ce que PHREEQC ?	182
VI.3.1.2. Pourquoi utiliser PHREEQC ?	183
VI.3.1.3. Déroulement du calcul	183

<i>VI.3.2. Hypothèses</i>	183
VI.3.2.1. Choix des réactifs de la matrice.....	183
VI.3.2.1.1. Le sable	183
VI.3.2.1.2. La matrice cimentaire.....	184
VI.3.2.2. Composition de l'eau du robinet	186
<i>VI.3.3. Modèle retenu</i>	187
VI.3.3.1. Équations chimiques	187
VI.3.3.2. Transport et échanges entre les solutions.....	188
VI.3.3.3. Impact du maillage	189
<i>VI.3.4. Résultats de la modélisation</i>	191
<i>VI.3.5. Bilan</i>	195
VI.4. BILAN	196
CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	197
ANNEXES	200
ANNEXE 1 : PROTOCOLE DE PREPARATION DES MORTIERS	201
ANNEXE 2 : SPECTRES DRX DES MATERIAUX CIMENTAIRES	202
ANNEXE 3 : COURBES CUMULATIVES (GRANULOMETRIE LASER)	205
ANNEXE 4 : ESSAIS DE PERMEABILITE A L'AIR (EPROUVETTES CŒURS EXPANSIFS) : VERIFICATION DU REGIME LAMINAIRE ET COMPARAISON DES MODELES DE PERMEABILITES	206
ANNEXE 5 : SPECTRES EDS ISSUS DES OBSERVATIONS MEB REALISES LES 5 FORMULATIONS	210
RÉFÉRENCES	220

LISTE DES FIGURES

FIGURE 1. FISSURATION AU JEUNE AGE ET AUTO-CICATRISATION DE LA FISSURE.....	19
FIGURE 2. ÉCHELLE DE DIMENSION DES DIFFERENTS COMPOSANTS DU CIMENT ([BENBOUDJEMA, 2012]).....	23
FIGURE 3. CHALEUR DEGAGEE DURANT LE PROCESSUS D'HYDRATATION DU CIMENT ([BULLARD-JENNINGS, 2010]).....	24
FIGURE 4. PROCEDE DE FABRICATION DU LAITIER DE HAUT-FOURNEAU (IMAGE ECOCEM)	25
FIGURE 5. (A) DIAGRAMME TERNAIRE $\text{CAO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (PLAN $\text{MgO} = 10\%$) ([REGOURD, 2004]) ; (B) DOMAINE DE COMPOSITIONS CHIMIQUES DES COMPOSANTS PRINCIPAUX DES CEMENTS HYDRAULIQUES.....	26
FIGURE 6. DRX D'UN LAITIER DE HAUT-FOURNEAU ([REGOURD, 2004])	27
FIGURE 7. INFLUENCE DE LA FINESSE DU LAITIER SUR LA RESISTANCE A LA COMPRESSION [FRIGIONE, 1986]	28
FIGURE 8. DISTRIBUTION DES HYDRATES DU LAITIER DANS UN CIMENT AU LAITIER ([CHEN, 2007]).....	30
FIGURE 9. DEGAGEMENT DE CHALEUR D'UN CIMENT COMPOSE ([DE SCHUTTER, 1995])	31
FIGURE 10. RESISTANCES A LA COMPRESSION DE MORTIERS AVEC DIFFERENTES TENEURS EN LAITIER [DUBOVOY, 1986]	33
FIGURE 11. ÉVOLUTION DE LA POROSITE EN FONCTION DU TEMPS POUR DES BETONS A BAS DE CEMI, CEMIII/A ET CEMIII/B [DARQUENNES, 2009]	34
FIGURE 12. PRINCIPE DU RETRAIT ENDOGENE (CONTRACTION LE CHATELIER ET RETRAIT D'AUTO-DESSICCATION) ([HUA, 1995]).....	34
FIGURE 13. EVOLUTION DU RETRAIT ENDOGENE EN FONCTION DE LA TENEUR EN LAITIER [TAZAWA, 1995].....	36
FIGURE 14. RETRAIT DE DESSICCATION (ADAPTE DE [MAINGUY, 2001])	36
FIGURE 15. MECANISMES DU RETRAIT DE DESSICCATION EN FONCTION DE L'HUMIDITE RELATIVE ([BENBOUDJEMA, 2002], D'APRES [SOROKA, 1979]).....	37
FIGURE 16. INFLUENCE DU POURCENTAGE DE LAITIER DE HAUT-FOURNEAU (0, 35 ET 55%) ET DU TEMPS DE CURE (7 ET 28 JOURS) SUR LE RETRAIT DE DESSICCATION ([TAZAWA, 1989]).....	38
FIGURE 17. EFFET DU POURCENTAGE DE LAITIER SUR LE RETRAIT DE DESSICCATION [RYAN, 1988]	40
FIGURE 18. DIAGRAMME D'EQUILIBRE DU DIOXYDE DE CARBONE EN FONCTION DU PH (POINTS 1 ET 2 : EGALITE DES CONCENTRATIONS, POINTS OU SONT CALCULEES LES CONSTANTES D'ACIDITE) ([IMAGE BERNARD PIRONIN])	42
FIGURE 19. FORMATION DU CARBONATE DE CALCIUM EN SURFACE PUIS CONTROLEE PAR DIFFUSION [EDVARDSEN, 1999]	42
FIGURE 20. COMPORTEMENT MECANIQUE DES EPROUVETTES FISSUREES PUIS STOCKEES DANS L'EAU OU DANS L'AIR PENDANT 10 ET 20 SEMAINES ([GRANGER, 2006])	44
FIGURE 21. EVOLUTION DE LA TAILLE DE LA FISSURE PAR MESURES OPTIQUES [GAGNE, 2012]	46
FIGURE 22. ÉVOLUTION DE LA RESISTANCE DU MATERIAU CICATRISE PAR RAPPORT AU MATERIAU SAIN EN FONCTION DU MOMENT DE LA FISSURATION ([SCHLANGEN, 2009]).....	47
FIGURE 23. COMPARAISON DE DIFFERENTS CEMENTS AVEC AJOUTS MINERAUX EN FONCTION DU COEFFICIENT DE PERMEABILITE ET DE L'OUVERTURE DE LA FISSURE ([VAN TITTELBOOM, 2012])	47
FIGURE 24. RESISTANCE EN FLEXION EN FONCTION DE LA PRESSION APPLIQUEE PENDANT LA CICATRISATION ([TER HEIDE, 2005]).....	48
FIGURE 25. ÉVOLUTION DU DEBIT D'EAU EN FONCTION DU TEMPS ET DE LA TEMPERATURE ([REINHARDT, 2003])	48
FIGURE 26. FRACTION DE FISSURE COMBLEE EN FONCTION DU TEMPS DE STOCKAGE EN CONDITIONS D'AUTO- CICATRISATION : (A) CEMI 42,5N [HUANG, 2013]; (B) CEMIII/B (CW ET GW = OUVERTURE DE LA FISSURE) [HUANG, 2014]	49
FIGURE 27. RESISTANCES EN FLEXION EN FONCTION DU DEPLACEMENT POUR CIMENT PORTLAND ET CIMENT AU LAITIER ([TER HEIDE, 2005])	50
FIGURE 28. VARIATIONS DES DIFFUSIONS EN IONS CHLORURES (EN %) POUR LES FORMULATIONS AVEC CENDRES VOLANTES DE CLASSE F (F_ECC) ET DE CLASSE C (C_ECC) ET LE LAITIER (S_ECC) (P(T) : DIFFUSION MESUREE A L'INSTANT T, P(60) : DIFFUSION AUX CHLORURES DE REFERENCE MESUREE A 60 JOURS, LE JOUR DE LA FISSURATION [SAHMARAN, 2013]).....	50
FIGURE 29. RAIDEUR EN FLEXION OBTENUES APRES 28 JOURS EN CONDITIONS DE CICATRISATION (M1 :CEMI+CENDRES VOLANTES ; M2-M4 :CEMI+LAITIER AVEC DIFFERENTES QUANTITES DE FINES CALCAIRE) [QIAN, 2009].....	51
FIGURE 30. QUANTITE DE C-S-H FORMES DANS LES DIFFERENTES FORMULATIONS APRES 28 JOURS [TERMKHAJORKIT, 2009].....	52
FIGURE 31. TECHNIQUES UTILISEES ET NOMBRE D'APPARITION DANS LA LITTERATURE POUR SUIVRE L'AUTO-CICATRISATION	55
FIGURE 32. PRESENTATION DE LA DOUBLE CINETIQUE DU PHENOMENE D'AUTO-CICATRISATION (NSC : NORMAL STRENGTH CONCRETE ; FRC : FIBER REINFORCED CONCRETE [DESMETTRE, 2012]	57
FIGURE 33. RESISTANCE A LA COMPRESSION EN FONCTION DU TEMPS (TRAIT NOIR CONTINU : MATERIAU SAIN ; TRAIT POINTILLE : MATERIAU FISSURE ; POINT NOIR REMPLI : MATERIAU FISSURE-CICATRISE ; POINT NON REMPLI : MATERIAU REFISSURE-RECICATRISE) ([DHIR, 1973])	58

FIGURE 34. RELATION CONTRAINTE-DEFORMATION POUR LES EPROUVETTES SAINES, CICATRISÉES, FISSURÉES ET RECICATRISÉES ([DHIR, 1973])	58
FIGURE 35. ÉVOLUTION DU RAPPORT RAIDEUR APRES CICATRISATION SUR RAIDEUR APRES FISSURATION EN FONCTION DU TEMPS ([GRANGER, 2007])	59
FIGURE 36. ÉVOLUTION DU DEBIT D'EAU AU TRAVERS DE LA FISSURE EN FONCTION DU TEMPS POUR UNE EAU DURE (OH) ET UNE EAU DOUCE (OS) POUR DES BETONS A BASE DE CIMENT PORTLAND (N° 1 A 5 INDIQUENT LE NUMERO DE L'ESSAI AVEC UN CHANGEMENT DE TAILLE DE LA FISSURE DANS UN ORDRE CROISSANT)([CLEAR, 1985]).....	60
FIGURE 37. RELATION DEBIT D'AIR EN FONCTION DE L'OUVERTURE DE LA FISSURE ([DUCASSE-LAPEYRUSSE, 2014]).....	60
FIGURE 38. OBSERVATIONS AU MEB D'UNE FISSURE DE 78 µM REMPLIE DE CALCITE APRES AUTO-CICATRISATION ([ISMAIL, 2006])	61
FIGURE 39. OBSERVATIONS AU MEB DE LA FISSURE (64 µm) PLACEE EN CHAMBRE HUMIDE PENDANT 1 ET 3 MOIS ([ARGOUGES, 2009])	61
FIGURE 40. FRACTOGRAPHIES DES EPROUVETTES NON FISSURÉES (A) ET CICATRISÉES (B) ([GRANGER, 2006])	62
FIGURE 41. INFLUENCE DE LA REFISSURATION SUR LE DEBIT D'AIR EN FONCTION DU TEMPS, DE L'OUVERTURE DE LA FISSURE ET DU RAPPORT E/L ([ARGOUGES, 2011]).....	62
FIGURE 42. MODELISATION D'UNE POUTRE EN ESSAI FLEXION 3 POINTS APRES AUTO-CICATRISATION SUR « HEAT » ([TER HEIDE, 2005])	63
FIGURE 43. RESULTATS DE LA MODELISATION D'UNE POUTRE FLEXION 3 POINT APRES AUTO-CICATRISATION SUR « HEAT » ([TER HEIDE, 2005])	63
FIGURE 44. PRINCIPE D'HYSOSTRUC ([TER HEIDE, 2005]).....	64
FIGURE 45. PRINCIPE DE LA METHODE DES BARRES (E ₁ ET E ₂ MODULES D'YOUNG RESPECTIFS DES PARTICULES ANHYDRES S'HYDRATANT (EXPANSION) ET DES PRODUITS RELIANT DE PART ET D'AUTRE DE LA FISSURE CES PRODUITS) ([TER HEIDE, 2005])	64
FIGURE 46. MODULE D'YOUNG OBTENU PAR SIMULATION PAR [TERHEIDE, 2005] POUR UNE FISSURE PROCHE D'UN GRANULAT (SLICE 5), UNE FISSURE PLUS ELOIGNEE D'UN GRANULAT (SLICE 25) ET UNE FISSURE ENTRE DEUX GRANULATS (SLICE 50)	64
FIGURE 47. COMPARAISON ENTRE RESULTATS EXPERIMENTAUX ET SIMULATION VIA CASTEM [HILLOULIN, 2014A]	65
FIGURE 48. PROCEDURE DE CALCUL DU MODELE DE [HUANG, 2012]	66
FIGURE 49. EVOLUTION DES PRODUITS FORMES DANS LA FISSURE EN % POUR : (A) LE CAS OU L'EAU EST EN EXCES, (B), LE CAS OU L'EAU A UNE QUANTITE LIMITEE.....	68
FIGURE 50. GEOMETRIES UTILISEES PAR [HUANG, 2013] POUR MODELISER L'AUTO-CICATRISATION : (A) ANCIEN MODELE, (B) MODELE AMELIORE.....	68
FIGURE 51. FRACTIONS VOLUMIQUES DE LA PORTLANDITE, CALCITE ET DE LA POROSITE DANS LA MATRICE CIMENTAIRE APRES 15 JOURS DE CONSERVATION DANS L'EAU (LES COORDONNEES NEGATIVES CORRESPONDENT A L'EAU, LA ZONE ROUGE CORRESPOND A LE CARBONATE DE CALCIUM FORMEE DANS LA MATRICE) [HILLOULIN, 2014B].....	69
FIGURE 52. COMPARAISON DES SABLES NORMALISES FRANÇAIS ET CANADIEN.....	74
FIGURE 53. METHODOLOGIE DU PROJET DE RECHERCHE.....	76
FIGURE 54. DISTRIBUTION DE LA TAILLE DES PARTICULES DES CEMENTS PORTLAND CEMI ET GU	79
FIGURE 55. DISTRIBUTION DE LA TAILLE DES PARTICULES DES LAITIERS.....	80
FIGURE 56. DISTRIBUTION DE LA TAILLE DES PARTICULES DES CEMENTS MELANGES.....	81
FIGURE 57. DISTRIBUTION DE LA TAILLE DES PARTICULES DE L'ENSEMBLE DES MATERIAUX CIMENTAIRES	81
FIGURE 58. COURBE DE THERMOGRAVIMETRIE ET SA DERIVEE ATG-DTG ([METHODE D'ESSAI N°58, LCPC])	87
FIGURE 59. COURBES ATG-DTG POUR CEMI A 2 JOURS	89
FIGURE 60. COULIS SUR ROULEAUX ROTATIFS POUR DETERMINER W _∞	92
FIGURE 61. COMPARAISON GRAPHIQUE DES QUATRE METHODES POUR DETERMINER LA TENEUR EN EAU CHIMIQUEMENT LIEE A L'INFINI	93
FIGURE 62. ÉVOLUTION DE LA TENEUR A EAU LIEE EN FONCTION DU TEMPS POUR LES CINQ FORMULATIONS	96
FIGURE 63. ÉVOLUTION DU DEGRE D'AVANCEMENT	98
FIGURE 64. ÉVOLUTION DU DEGRE D'HYDRATATION POUR LES CINQ FORMULATIONS	99
FIGURE 65. COMPARAISON DE L'EVOLUTION DE LA TEMPERATURE POUR LES EPROUVETTES DE CEMIII/A	101
FIGURE 66. ÉVOLUTION DE LA CHALEUR DEGAGEE DANS LE TEMPS	101
FIGURE 67. ÉVOLUTION DE LA CHALEUR CUMULEE DANS LE TEMPS.....	102
FIGURE 68. ÉVOLUTION DU DEGRE D'AVANCEMENT	103
FIGURE 69. ÉVOLUTION DU DEGRE D'HYDRATATION.....	104
FIGURE 70. ÉVOLUTION DE LA TENEUR EN PORTLANDITE EN 10 ⁻² G/GCLINKER.....	108
FIGURE 71. ÉVOLUTION DE LA TENEUR EN PORTLANDITE EN 10 ⁻² G/G _{LIANT}	109

FIGURE 72. DEGRE DE REACTION POZZOLANIQUE EN FONCTION DU DEGRE D'HYDRATATION POUR LES TROIS FORMULATIONS AU LAITIER	111
FIGURE 73. ÉVOLUTION DE LA RESISTANCE A LA COMPRESSION EN FONCTION DE L'AGE DE L'ÉCHANTILLON SELON LA NORME NF EN-12390-3	113
FIGURE 74. COMPARAISON DES RESISTANCES SUR CUBE POUR LES 5 FORMULATIONS	114
FIGURE 75. ESSAI A L'ANNEAU ([BRIFFAUT, 2010]).....	116
FIGURE 76. DISPOSITIF CEMBUREAU	117
FIGURE 77. ÉPROUVETTES DE RETRAIT ENDOGENE ET DE RETRAIT DE DESSICCATION	118
FIGURE 78. PRINCIPE DE L'ESSAI DE RETRAIT	119
FIGURE 79. TABLE DE RETRAIT	119
FIGURE 80. MODULE DE MESURE DE RETRAIT (ÉPROUVETTES DE RETRAIT ENDOGENE).....	119
FIGURE 81. DEPLACEMENTS DE LA BARRE TRANSVERSALE ET DES TROIS ÉPROUVETTES DE CEMIII/A EN RETRAIT ENDOGENE.	120
FIGURE 82. RETRAIT ENDOGENE MOYEN EN FONCTION DU TEMPS POUR LE CEMI, CEMI+L ET CEMIII/A	122
FIGURE 83. RETRAIT DE DESSICCATION MOYEN EN FONCTION DU TEMPS POUR LE CEMI, CEMI+L ET LE CEMIII/A	123
FIGURE 84. PERTE EN MASSE MOYENNE EN FONCTION DU TEMPS POUR LE CEMI, CEMI+L ET LE CEMIII/A	124
FIGURE 85. COURBES DE RETRAIT DE DESSICCATION EN FONCTION DE LA PERTE EN MASSE POUR LE CEMI, CEMI+L ET LE CEMIII/A.....	124
FIGURE 86. GEOMETRIE DU CYLINDRE EN LAITON (EN MM).....	125
FIGURE 87. GEOMETRIE DE L'ÉPROUVETTE DE L'ESSAI A L'ANNEAU (EN MM).....	125
FIGURE 88. FISSURATION PAR RETRAIT GENE DU CEMI.....	126
FIGURE 89. OBSERVATIONS AU MICROSCOPE OPTIQUE DE L'ÉVOLUTION DE LA TAILLE DE LA FISSURE	127
FIGURE 90. GEOMETRIE DES ÉPROUVETTES	128
FIGURE 91. MOULE UTILISE ET POSITION DE L'ARMATURE METALLIQUE	128
FIGURE 92. MONTAGE DU CŒUR EXPANSIF DANS L'ÉPROUVETTE DE MORTIER ANNULAIRE [DUCASSE-LAPEYRUSSE, 2014]	129
FIGURE 93. MICROSCOPE OPTIQUE.....	130
FIGURE 94. CELLULE DE PERMEABILITE	130
FIGURE 95. CORRELATION DEBIT - OUVERTURE DE FISSURE DES CŒURS EXPANSIFS LE JOUR DE LA FISSURATION	131
FIGURE 96. OBSERVATIONS AU MICROSCOPE OPTIQUE ET MESURE D'OUVERTURE MOYENNE DE LA FISSURE EN PARTIE SUPERIEURE DE L'ÉPROUVETTE GU+L FISSUREE A 28 JOURS	132
FIGURE 97. OBSERVATIONS AU MICROSCOPE OPTIQUE ET MESURE D'OUVERTURE MOYENNE DE LA FISSURE EN PARTIE SUPERIEURE DE L'ÉPROUVETTE GU FISSUREE A 7 JOURS.....	132
FIGURE 98. COMPARAISON DES PARTIES SUPERIEURE (A) ET INFERIEURE (B) DE L'ÉPROUVETTE GU+L FISSUREE A 28 JOURS (OUVERTURE INITIALE DE LA FISSURE : 51 μ M)	133
FIGURE 99. STOCKAGE EN CHAMBRE HUMIDE	133
FIGURE 100. ÉVOLUTION DU DEBIT D'AIR MOYEN DANS LA FISSURE POUR LES ÉPROUVETTES GU ET GU+L FISSUREES A 7 JOURS.....	134
FIGURE 101. ÉVOLUTION DU DEBIT D'AIR MOYEN DANS LA FISSURE POUR LES ÉPROUVETTES GU ET GU+L FISSUREES A 28 JOURS.....	134
FIGURE 102. DIFFERENTS TYPES DE TOMOGRAPHE, [THIERY, 2013]	137
FIGURE 103. PRINCIPE DE LA TOMOGRAPHIE	138
FIGURE 104. ÉPROUVETTE UTILISEE POUR L'ÉTUDE AVEC LE TOMOGRAPHE A RAYONS X : (A) VUE DE DESSUS, (B) VUE SUR LE COTE ET SUPPORT DE L'ÉCHANTILLON.	139
FIGURE 105. PROCEDURE DE L'ÉTUDE MENEES AVEC LE TOMOGRAPHE A RAYONS X	139
FIGURE 106. ÉTAPES DE RECONSTRUCTION DE L'ÉPROUVETTE	140
FIGURE 107. IMAGE 3D DE L'ÉPROUVETTE DE MORTIER.....	140
FIGURE 108 . SOUS-VOLUME ISOLE	140
FIGURE 109. SOUS-VOLUME ISOLE RECONSTRUIT	141
FIGURE 110. POROSITE DU SOUS-VOLUME ISOLE	141
FIGURE 111. TRANSFORMATION DU SOUS-VOLUME 3D EN UN ENSEMBLE D'IMAGE 2D	142
FIGURE 112. HISTOGRAMME DES NIVEAUX DE GRIS	142
FIGURE 113. BINARISATION D'UNE IMAGE 2D	143
FIGURE 114. EXPLICATION DE L'ALGORITHME DE PERCOLATION ET DE LA CONNEXION PAR FACES	143
FIGURE 115. IMAGE SEGMENTEE ET PERCOLEE	143
FIGURE 116. ÉVOLUTION DU VOLUME DE PRODUITS FORMES DANS LA FISSURE POUR 2 ÉPROUVETTES CEMI+L ET 3 ÉPROUVETTES CEMIII/A	144
FIGURE 118. ÉVOLUTION DU VOLUME DE LA FISSURE EN FONCTION DE LA HAUTEUR DE L'ÉCHANTILLON POUR LE CEMI	145

FIGURE 119. ÉVOLUTION DU VOLUME DE LA FISSURE EN FONCTION DE LA HAUTEUR DE L'ÉCHANTILLON POUR LE CEMI+L_1	146
FIGURE 120. ÉVOLUTION DU VOLUME DE LA FISSURE EN FONCTION DE LA HAUTEUR DE L'ÉCHANTILLON POUR LE CEMIII/A_3	146
FIGURE 121. ÉVOLUTION DU NOMBRE DE PIXELS COMPOSANT LA FISSURE EN FONCTION DE LA PROFONDEUR DE L'ÉCHANTILLON POUR LE CEMIII/A, HAUTEUR 4 CM	147
FIGURE 122. ÉVOLUTION DU VOLUME DE PRODUITS DE CICATRISATION FORMES EN FONCTION DES CONDITIONS DE STOCKAGE	147
FIGURE 123. ÉVOLUTION MOYENNE DANS LE TEMPS DU VOLUME DE PRODUITS DE CICATRISATION FORMES DANS LA FISSURE.....	148
FIGURE 124. OBSERVATION AU MEB DU CEMI EN SURFACE.....	153
FIGURE 125. PRÉPARATION D'UNE EPROUVETTE POUR LE MEB A PARTIR D'UNE EPROUVETTE CŒUR EXPANSIF.....	154
FIGURE 126. ÉPROUVETTE MEB APRES SÉCHAGE DE LA RESINE, DEMOULAGE, SCIAGE ET POLISSAGE.....	154
FIGURE 127. PRÉPARATION DES EPROUVETTES ISSUES DE L'ÉTUDE PAR TOMOGRAPHIE A RAYONS X.....	154
FIGURE 128. OBSERVATION AU MEB DU CEMI APRES SCIAGE (x100 ET x350)	156
FIGURE 129. OBSERVATION AU MEB DU CEM+L APRES SCIAGE (x100 ET x250).....	156
FIGURE 130. OBSERVATION AU MEB DU CEMIII/A APRES SCIAGE (x100 ET x250).....	156
FIGURE 131. OBSERVATION AU MEB DU GU (FISSURE INITIALE 50 µM A 7 JOURS) APRES SCIAGE (x500 ET x2000).....	157
FIGURE 132. OBSERVATION AU MEB DU GU+L (FISSURE INITIALE 150 µM A 7 JOURS) APRES SCIAGE (x500 ET x1000).....	157
FIGURE 133. OBSERVATION AU MEB DU GU (FISSURE INITIALE 50 µM A 28 JOURS) APRES SCIAGE (x250 ET x1000).....	159
FIGURE 134. OBSERVATION AU MEB DU GU+L (FISSURE INITIALE 50 µM A 28 JOURS) APRES SCIAGE (x500 ET x2000).....	159
FIGURE 135. PRINCIPE DE L'ESSAI DE MIGRATION ACCELEREE AU CHLORURES EN REGIMENT STATIONNAIRE (XP P18-461)	160
FIGURE 136. ÉVOLUTION DE LA CONCENTRATION EN CHLORURES EN FONCTION DU TEMPS POUR LES EPROUVETTES NON FISSUREES, FISSUREES, FISSUREES ET CICATRISEES A 14 ET 21 JOURS APRES STOCKAGE SOUS EAU	162
FIGURE 137. COEFFICIENT DE DIFFUSION ET OUVERTURE DE LA FISSURE POUR LES FORMULATIONS CEMI, CEMI+L ET CEMIII/A POUR LES EPROUVETTES NON FISSUREES, FISSUREES, FISSUREES ET CICATRISEES A 14 ET 21 JOURS APRES STOCKAGE SOUS EAU	164
FIGURE 138. ÉVOLUTION DU RAPPORT D_{eff}/D_0 EN FONCTION DE L'OUVERTURE DE LA FISSURE (D_0 = COEFFICIENT DE DIFFUSION EFFECTIF DE L'EPROUVETTE NON FISSUREE)	166
FIGURE 139. DISPOSITIF DE NANO-INDENTATION A L'ÉCOLE DES MINES DE DOUAI	169
FIGURE 140. INDENTEUR BERKOVICH ET CAPTEUR LASER.....	169
FIGURE 141. CARTOGRAPHIE DES ESSAIS DE NANO-INDENTATION [VANDAMME, 2008]	169
FIGURE 142. ÉCHANTILLON MEB	170
FIGURE 143. MISE EN PLACE DE L'ÉCHANTILLON SUR LA PLATINE	170
FIGURE 144. COURBE CHARGE – DEPLACEMENT [OLIVER, 1992]	171
FIGURE 145. REPRÉSENTATION DES DIFFÉRENTES PROFONDEURS DE L'INDENTEUR AU CHARGEMENT MAXIMAL ET A LA DÉCHARGE [OLIVER, 1992]	171
FIGURE 146. AIRES DE CONTACT (A) ET PROJÉTÉE (B) POUR UN INDENTEUR BERKOVICH [FRANÇOIS, 2005].....	172
FIGURE 147. OBSERVATION AU MEB D'UN ANHYDRE (A1)	173
FIGURE 148. OBSERVATION AU MEB D'UN ANHYDRE (A2)	173
FIGURE 149. OBSERVATION AU MEB D'UN ANHYDRE (A3)	174
FIGURE 150. CARTOGRAPHIE DES MODULES D'YOUNG OBTENUS SUR UNE PÂTE DE CIMENT [ZHU, 2007]	176
FIGURE 151. OBSERVATION AU MEB DE L'INDENTEUR DANS LES C-S-H (H2) PROCHE D'UN ANHYDRE	176
FIGURE 152. OBSERVATION AU MEB DE L'INDENTEUR DANS LES C-S-H	177
FIGURE 153. OBSERVATION AU MEB DE LA COUCHE DE CARBONATE DE CALCIUM FORMÉE DANS LA FISSURE	179
FIGURE 154. OBSERVATION AU MEB D'UN INDENTEUR DANS LE CARBONATE DE CALCIUM (C3)	180
FIGURE 155. OBSERVATION AU MEB D'UN INDENTEUR DANS LE CARBONATE DE CALCIUM (C5)	180
FIGURE 156. OBSERVATION AU MEB D'UN INDENTEUR DANS LE CARBONATE DE CALCIUM (C7)	180
FIGURE 157. SCHEMATISATION DU MODÈLE ENVISAGÉ.....	183
FIGURE 158. DÉFINITION DES MILIEUX 1 ET 2 POUR EXPLICATION DE LA FONCTION MIX	188
FIGURE 159. SCHEMA DÉCRIVANT LES MILIEUX 1, 2 ET L'INTERFACE Ω_i	188
FIGURE 160. ÉVOLUTION DANS LE TEMPS DE LA QUANTITÉ MOLAIRE DE C-S-H POUR 2, 4, 6, 10 ET 12 CELLULES DANS LA FISSURE.....	190
FIGURE 161. SCHEMATISATION DU MODÈLE RETENU À L'INSTANT INITIAL	190
FIGURE 162. SCHEMATISATION DU MODÈLE RETENU À L'INSTANT T.....	191
FIGURE 163. ÉVOLUTION DE LA QUANTITÉ MOLAIRE DE C-S-H FORMES DANS LA FISSURE	192
FIGURE 164. ÉVOLUTION DE LA QUANTITÉ MOLAIRE DE C-S-H FORMES DANS LA FISSURE	192

FIGURE 165. ÉVOLUTION DE LA QUANTITE MOLAIRES DE C-S-H ET CH FORMES DANS LA FISSURE.....	192
FIGURE 166. ÉVOLUTION DE LA QUANTITE MOLAIRES DE C-S-H + CH EN FONCTION DE LA PROFONDEUR DANS L'ECHANTILLON	193
FIGURE 167. ÉVOLUTION DE LA QUANTITE MOLAIRES DE C-S-H FORMES DANS LA FISSURE POUR LA COMPOSITION DE L'EAU DU ROBINET DU VAL DE BIEVRE ET DE PARIS.....	194

LISTE DES TABLEAUX

TABEAU 1. PRINCIPAUX CONSTITUANTS AUTRES QUE LE CLINKER (EN MILLIONS DE TONNES) [DONNEES INFOCUMENTS]	18
TABEAU 2. COMPOSITION DU CIMENT PORTLAND.....	21
TABEAU 3. COMPOSITIONS CHIMIQUES DE DEUX LAITIERS DE HAUT-FOURNEAU ([REGOURD, 2004])	25
TABEAU 4. COMPARAISON DES COMPOSITIONS CHIMIQUES DU CIMENT PORTLAND ET DU LAITIER DE HAUT-FOURNEAU ([DARQUENNES, 2009]).....	26
TABEAU 5. FORMULES PROPOSEES POUR EVALUER L'HYDRAULICITE DU LAITIER, EXTRAIT DE [PAL, 2003]	27
TABEAU 6. ÉVOLUTION DE LA RESISTANCE A LA COMPRESSION ET DU MODULE ELASTIQUE [DARQUENNES, 2011].....	32
TABEAU 7. RESUME DES METHODES UTILISEES POUR FISSURER LES EPROUVETTES ET SUIVRE L'AUTO-CICATRISATION	55
TABEAU 8. AVANTAGES ET INCONVENIENTS DES DIFFERENTES TECHNIQUES	56
TABEAU 9. PARAMETRES DE RESISTANCE ET COMPORTEMENT ADOUCISSANT DE L'INTERFACE DES PRODUITS CICATRISES ([TER HEIDE, 2005])	63
TABEAU 10. FORMULATIONS DES MORTIERS (EN KG/M ³)	74
TABEAU 11. FLUORESCENCE X DES CINQ MATERIAUX CEMI, GU, LAITIER ECOCEM, LAITIER HOLCIM ET CEMIII/A	78
TABEAU 12. CALCUL DES INDICATEURS D'HYDRAULICITE POUR LES DEUX LAITIERS	78
TABEAU 13. FINESSE DE BLAINE POUR L'ENSEMBLE DES MATERIAUX CIMENTAIRES ETUDIES	82
TABEAU 14. PERTE AU FEU DES SABLES NORMALISES NF ET ASTM.....	83
TABEAU 15. PERTE AU FEU DES MATERIAUX CIMENTAIRES.....	83
TABEAU 16. DEGRE D'HYDRATATION ULTIME POUR LES CINQ FORMULATIONS	87
TABEAU 17. CAPACITES CALORIFIQUES DES DIFFERENTS ELEMENTS DU MORTIER ([D'ALOIA, 1998], [HARBOUR, 2008])	90
TABEAU 18. COMPARAISON DES METHODES DE DETERMINATION DE LA TENEUR EN EAU LIEE A L'INFINI POUR LE CEMI	92
TABEAU 19. COMPARAISON DES METHODES DE DETERMINATION DE LA TENEUR EN EAU LIEE A L'INFINI POUR LE CEMIII/A.....	94
TABEAU 20. TENEUR EN EAU LIEE A L'INFINI MOYENNE	94
TABEAU 21. CAPACITES CALORIFIQUES DES COMPOSES CIMENTAIRES ET DU LAITIER ([MOUNANGA, 2008], [KISHI, 1995]).....	95
TABEAU 22. VALEURS DE LA QUANTITE DE CHALEUR DEGAGEE A L'INFINI Q_{∞} POUR LES CINQ FORMULATIONS.....	95
TABEAU 23. RAPPORT EA/R [KISHI, 1995]	103
TABEAU 24. DEGRES D'HYDRATATION OBTENUS A 7 ET 14 JOURS PAR THERMOGRAVIMETRIE ET CALORIMETRIE POUR LES CINQ FORMULATIONS.	106
TABEAU 25. RESISTANCES A LA COMPRESSION ET TRACTION PAR FENDAGE POUR LES MATERIAUX FRANÇAIS A 7, 28 ET 90 JOURS EN MPA	113
TABEAU 26. RESISTANCE A LA COMPRESSION POUR LES MATERIAUX CANADIENS A 7, 28 ET 90 JOURS EN MPA	114
TABEAU 27. RESULTATS POROSITE AU MERCURE A 2 JOURS ET 7 JOURS POUR LES FORMULATIONS CEMI-CEMI+L-CEMIII/A.....	121
TABEAU 28. PENTE DES COURBES DE RETRAIT DE DESSICCATION EN FONCTION DE LA PERTE EN MASSE	125
TABEAU 29. RESULTATS DES MESURES DE DEBIT D'AIR POUR LE CEMI.....	126
TABEAU 30. QUANTIFICATION DE LA TAILLE ET DE LA SURFACE DE LA FISSURE APRES AUTO-CICATRISATION.....	127
TABEAU 31. OUVERTURES INITIALES DES FISSURES POUR L'ENSEMBLE DES EPROUVETTES FISSUREES PAR FENDAGE	149
TABEAU 32. RAPPORTS C/S (C-S-H INITIAUX ET DE CICATRISATION) POUR LES FORMULATIONS CEMI, CEMI+L ET CEMIII/A.....	155
TABEAU 33. ÉVOLUTION DES OUVERTURES DE FISSURES ET DES PENTES DE CONCENTRATION CUMULEE POUR LES EPROUVETTES NON FISSUREES, FISSUREES, FISSUREES ET CICATRISEES A 14 ET 21 JOURS APRES STOCKAGE SOUS EAU	163
TABEAU 34. COMPARAISON DES RAPPORTS D_{THEO}/D_{NF} ET D_{EFF}/D_{NF}	167
TABEAU 35. RESULTATS DE DURETE ET MODULE POUR LES ANHYDRES.....	174
TABEAU 36. RESULTATS OBTENUS PAR [VELEZ, 2001]	174
TABEAU 37. VALEURS DE PENTE S_0 EN VARIANT LA PLAGE DE MESURES ET VALEUR DE S_0 POUR $E_m = 120$ GPA	175
TABEAU 38. RESULTATS DE DURETE ET MODULE POUR LES C-S-H.....	177
TABEAU 39. VALEURS DE PENTE S_0 EN VARIANT LA PLAGE DE MESURES ET VALEUR DE S_0 POUR $E_m = 20$ GPA POUR H1.....	178
TABEAU 40. VALEURS DE PENTE S_0 EN VARIANT LA PLAGE DE MESURES ET VALEUR DE S_0 POUR $E_m = 20$ GPA POUR H2.....	178
TABEAU 41. DURETES ET MODULE E_m POUR LE CARBONATE DE CALCIUM (PRODUIT DE CICATRISATION)	179
TABEAU 42. TABLEAU D'AVANCEMENT POUR L'HYDRATATION DU C_3S	185
TABEAU 43. TABLEAU D'AVANCEMENT POUR L'HYDRATATION DU C_2S	185
TABEAU 44. QUANTIFICATION DES ELEMENTS DE LA MATRICE	185
TABEAU 45. ANALYSE DE L'EAU DE PARIS	186

TABLEAU 46. ANALYSE DE L'EAU DU VAL DE BIEVRE.....	186
TABLEAU 47. SOMME DES QUANTITES MOLAIRES PAR CELLULES COMPOSANT LA FISSURE AU JOUR 28.....	194

INTRODUCTION

Le ciment est un des matériaux les plus produits dans le monde. Chaque année, près de 3700 millions de tonnes de ciment sont fabriquées et l'industrie cimentaire note une amélioration de 21% depuis 2008. Pour comparer, 1500 millions de tonnes d'acier, 660 millions de tonnes de blé et 320 millions de tonnes de pommes de terre sont produits mondialement chaque année. En France, le marché du ciment représente 20 millions de tonnes. Le béton fabriqué à partir de ce matériau présente de nombreux avantages dans le domaine de la construction, il est rapide à mettre en place, il s'adapte aux géométries et possède une bonne durabilité. Cependant, celui-ci est un matériau très polluant car une tonne de ciment (son constituant principal) engendre un dégagement de CO₂ proche d'une tonne. Pour limiter cet effet, le ciment peut être partiellement remplacé par des ajouts minéraux, principalement des déchets issus de diverses industries tels que les cendres volantes (déchets des centrales thermiques), la fumée de silice (sous-produit de la métallurgie) et le laitier de haut-fourneau (issu de la production de l'acier). En France, le laitier de haut-fourneau est le substituant le plus utilisé dans l'industrie cimentaire avec une utilisation croissante d'année en année (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**). En 2012, la production de CEM III (ciment composé au laitier de haut-fourneau) représente, en France, 15,3% pour une production de 26% de CEM I et de 50% de ciment CEM II (ciment Portland composé : possède d'autres constituants que le clinker). Depuis 2002, le CEM III a connu la plus forte progression de production avec une augmentation de 40%, pour une diminution de 25% pour le CEM I et une stagnation pour le CEM II (données *infociments*). Les nouvelles approches prises en compte dans les normes permettent de s'affranchir de l'utilisation de ces produits standards (avec pourcentage limité d'ajouts) afin répondre à des critères de performance. Dans ce contexte, un ciment peut contenir autant d'ajouts minéraux que souhaité tant que les critères visés (résistance, diffusion chlorures,...) sont respectés. Dans cette perspective, l'utilisation de ces ajouts et notamment du laitier de haut-fourneau devrait d'augmenter dans les années à venir.

Tableau 1. Principaux constituants autres que le clinker (en millions de tonnes) [données *infociments*]

	1999	2010	2011	2012
Laitier de haut-fourneau	1008	1155	1638	1678
Cendres volantes	218	117	175	266

Les matériaux cimentaires contenant du laitier de haut-fourneau présentent de nombreux avantages. Ils permettent d'une part de réduire la quantité de CO₂, et ils améliorent d'autre part les résistances à long terme, la perméabilité et la résistance des ouvrages aux sulfates et aux chlorures. En effet, ce type de matériau possède de bons comportements ce qui permet d'améliorer la durabilité des structures en béton. Mais, il présenterait un risque de fissuration plus important au jeune âge par restriction des déformations différées comparé aux ouvrages construits avec du ciment Portland ([Darquennes, 2012], [Briffaut, 2012]). Cette fissuration fragilise alors les structures autorisant la pénétration d'agents agressifs.

Or, la durabilité des structures construites en béton est devenue un axe de recherche majeur. Les défis relevés par les équipes de construction pour bâtir des tours plus hautes, des ponts plus longs, des structures off-shore, doivent s'inscrire dans le temps et une construction de qualité assurera une

durée de vie plus longue à l'ouvrage et un coût de maintenance moindre. Mais les conditions extrêmes auxquelles sont soumis ces ouvrages et/ou leurs cadences d'exécution accélérées rendent ces structures moins pérennes et réduisent leur durabilité. Au Québec, un investissement de 53 milliards de dollars est prévu entre 2013 et 2023 afin de maintenir les actifs (mise en sécurité pour les usagers, contrer la vétusté et mise aux normes) dont 11 milliards pour remettre en état les infrastructures (données *Plan québécois des infrastructures 2013-2023*). L'exemple du pont Champlain (Montréal) qui courant Novembre 2013 a dû fermer une de ces voies suite à l'apparition d'une fissure sur une des poutres du pont montre les problématiques de maintenance retrouvées au Québec. La durabilité des ouvrages affecte d'une autre manière la France. En 2009, 82% de la production d'énergie française est couverte par son patrimoine nucléaire. Une partie des centrales nucléaires arrive au trentième anniversaire de leur exploitation et l'État souhaite prolonger la durée de vie ces ouvrages de 10 ans voire de 30 ans. Ainsi, aussi bien en France qu'au Québec, la maintenance des ouvrages n'est pas sans conséquence sur le budget public et peut engendrer des dégâts sans précédent.

Mais depuis le début du XX^{ème} siècle, Loving ([Loving, 1936]) constate le phénomène d'auto-cicatrisation sur des tuyaux en béton ; à l'intérieur des fissures, des cristaux blancs se forment malgré un écoulement d'eau. Il publie alors l'un des premiers articles qui concerne ce phénomène. Par la suite, quelques travaux sont publiés dans les années 80 et depuis une quinzaine d'année, l'auto-cicatrisation est plus largement étudiée. Récemment, sur un chantier belge d'une station d'épuration, des fissures sont apparues dues à la restriction des déformations différées. Cet ouvrage construit à partir de ciment composé CEM III a présenté au bout de quelques temps une auto-cicatrisation de ces fissures (Figure 1). La perméabilité étant un critère indispensable à la mise en service d'une station d'épuration, cette refermeture naturelle des fissures contribue à assurer le bon fonctionnement de l'ouvrage. L'observation du phénomène d'auto-cicatrisation dans ce chantier utilisant du laitier de haut-fourneau, l'utilisation croissante de tels matériaux et leur intérêt économique et écologique ont motivé ces travaux dont l'objectif est de comprendre l'impact du laitier de haut-fourneau sur l'auto-cicatrisation.

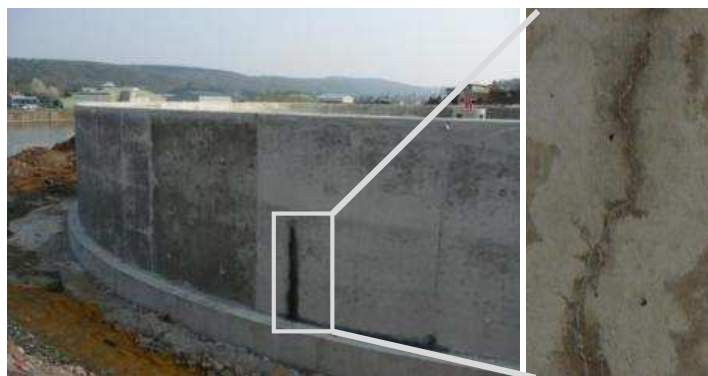


Figure 1. Fissuration au jeune âge et auto-cicatrisation de la fissure

Pour ce faire, différentes approches expérimentales ont été mises en place afin d'observer le phénomène d'auto-cicatrisation, aussi bien dans des matériaux avec laitier de haut-fourneau que dans des ciments sans ajouts. Une comparaison entre les comportements a pu être établie et ce pour les propriétés de transfert et l'évolution de l'épaisseur d'une fissure. La constatation de ces différences

a conduit à une étude de la répartition des produits d'auto-cicatrisation au sein de la fissure et à l'analyse de leurs propriétés (mécaniques et durabilité).

Ces travaux sont présentés dans la suite en six parties. D'abord, est présenté un état de l'art sur les différentes facettes du problème traité telles que, le comportement des matériaux avec laitier de haut fourneau, le comportement au jeune âge et le phénomène d'auto-cicatrisation. Ensuite, sont exposés les originalités et la méthodologie du projet. En troisième partie, sont présentés les matériaux utilisés au cours de ces travaux ainsi que leurs caractéristiques. Dans le quatrième chapitre, sont quantifiés les degrés d'hydratation des différentes compositions. En cinquième partie, sont détaillées les méthodes expérimentales et les résultats obtenus sur le suivi de l'auto-cicatrisation (quantification et observations). Dans le sixième chapitre, sont présentées les caractéristiques des produits de cicatrisation et leur modélisation. Les conclusions et perspectives de ces études clôtureront ce mémoire.

CHAPITRE I : ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Afin de bien définir le contexte de la thèse, l'étude bibliographique s'articulera en quatre points. Dans une première partie, les caractéristiques des matériaux cimentaires utilisés (ciment Portland et laitier de haut-fourneau) seront présentées. Ensuite, leurs comportements notamment au jeune âge (retraits endogène, de dessiccation etc.) seront traités. Puis, l'étude portera sur le phénomène d'auto-cicatrisation et enfin sur sa modélisation.

I.1. Ciment Portland et laitier de haut-fourneau

I.1.1. Le ciment Portland

I.1.1.1. Fabrication

Le ciment Portland est fabriqué à partir d'un mélange de calcaire (80%) et d'argile (20%). Ces produits sont d'abord broyés ensemble pour former un mélange appelé le CRU. Après ce broyage, le CRU est calciné à 1450°C dans un four rotatif. À la sortie du four, le produit obtenu est refroidi par une trempe et à nouveau broyé ; il en résulte un nouveau matériau : le clinker. En y ajoutant un faible pourcentage de gypse (5%), permettant de réguler la prise, on obtient le ciment Portland. La finesse du ciment Portland est proche de 3500 cm²/g.

I.1.1.2. Composition

Le ciment Portland a des propriétés hydrauliques, c'est-à-dire qu'il fait prise avec l'eau. Pour comprendre les mécanismes d'hydratation du ciment Portland, il est nécessaire de connaître sa composition chimique car chacun de ses constituants sont des réactifs dont les cinétiques d'hydratation sont différentes. Suivant le processus de fabrication (matières premières utilisées, cuisson, trempe, etc.), les proportions de chaque phase vont varier dans la composition chimique du ciment. Cependant, cinq constituants principaux peuvent être distingués dans le ciment Portland (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**, les notations cimentaires usuelles sont utilisées) :

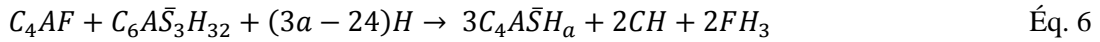
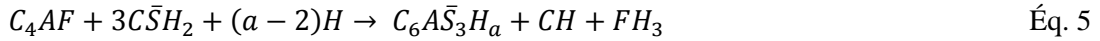
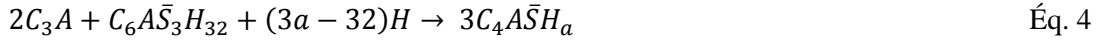
Tableau 2. Composition du ciment Portland

Phase	Notation	% du ciment
Alite	C ₃ S	95 (clinker)
Bélite	C ₂ S	
Aluminate tricalcique	C ₃ A	
Alumino-ferrite tétracalcique	C ₄ AF	
Gypse	C \bar{S} H ₂	5

I.1.1.3. Hydratation

Lors de l'hydratation du ciment anhydre, chacun de ses constituants va réagir avec l'eau pour former des produits et donner la pâte de ciment. L'hydratation du composant C₃A étant très rapide, elle peut conduire à un phénomène de fausse prise. Le gypse présent dans le ciment va réagir avec

cette phase pour réguler la prise. Les principales réactions d'hydratation du ciment Portland peuvent être décrites par les équations chimiques suivantes [Chen, 2007] :



Où a représente le rapport H/S et b le rapport C/S. Les équations Éq. 3 et Éq. 5 commencent dès le contact eau - ciment. Ensuite, lorsque tout le gypse ($C\bar{S}H_2$) est consommé, les aluminates restants (C_3A) vont réagir avec l'ettringite ($C_6A\bar{S}_3H_{32}$) pour former de nouveaux composés : du monosulfate d'aluminium ($3C_4A\bar{S}_3H_a$) (Éq.4). L'hydratation des C_4AF (Éq. 5 et Éq. 6) est assez similaire à celle des C_3A , [Chen, 2007] précise que la formation de FH_3 est postulée malgré qu'il soit rarement détecté expérimentalement. Les équations Éq. 1 et Éq. 2 sont plus tardives, elles régissent principalement la prise du ciment. Les équations Éq. 3 et Éq. 4 participent peu si elles sont régulées pour éviter tout phénomène néfaste.

Le gel des C_bSH_a (également noté C-S-H) est le principal produit d'hydratation formé. Il compose environ 50% de la pâte de ciment durcie (les pourcentages donnés ici sont à titre indicatif, ils dépendent du type de ciment utilisé ainsi que du rapport Eau/Liant (E/L)). Les C-S-H possèdent un faible degré de cristallinité, une structure en feuillets mais sans ordre établi à longue distance ([Chen, 2007]). Cependant [Chen, 2007] indique que leur structure peut changer suivant la valeur du rapport C/S. Pour un rapport C/S élevé, les C-S-H seront sous forme de fibres, tandis que pour des valeurs faibles de C/S, ils se présenteront sous forme de feuillets. [Odler, 2004] explique également que la différence de rapport C/S se retrouve entre les « inner products » (C-S-H liés aux grains anhydres d'origine) et les « outer products » (C-S-H formés dans l'espace initialement occupé par l'eau) où le rapport C/S est plus faible pour ces derniers. Ils sont responsables du développement des résistances à long terme. Pour se former, ces hydrates ont besoin de suffisamment d'espace dans les pores ce qui requiert un E/L minimal.

Le CH, appelé portlandite, assure la basicité et la résistance de la pâte au jeune âge. Il est bien cristallisé, de surface spécifique faible et représente 12% environ de la pâte de ciment durcie. En faible proportion, il contribue au développement des résistances au jeune âge, mais en grande proportion, il peut fragiliser le béton car il est responsable de l'augmentation de la perméabilité ([Chen, 2007]). La Figure 2 présente les différents produits d'hydratation en fonction de leur taille.

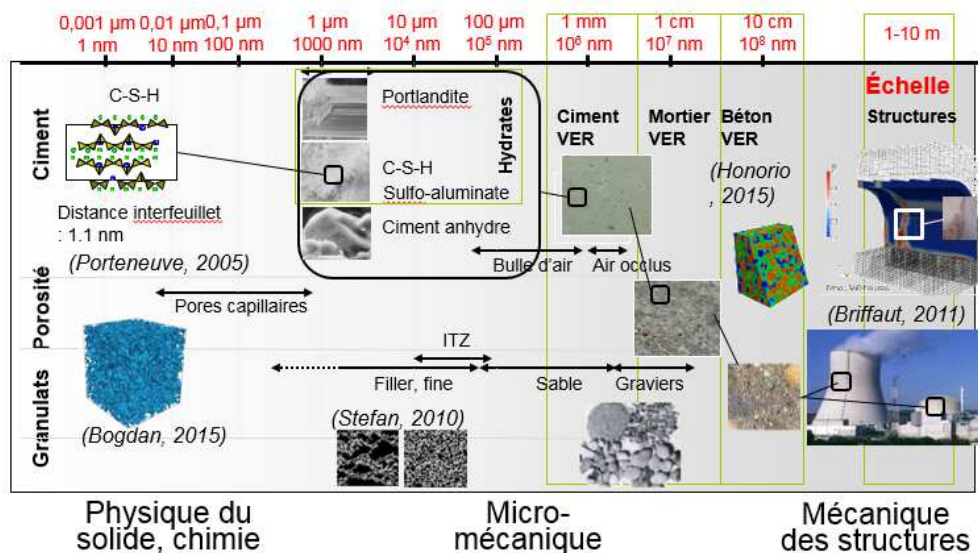


Figure 2. Échelle de dimension des différents composants du ciment ([Benboudjema, 2012])

L'ettringite, le monosulfoaluminate d'aluminium (AFm) et le trisulfoaluminate d'aluminium (AFt) composent 13% environ de la pâte de ciment durcie. Le reste est composé de pores capillaires. L'ettringite se présente sous la forme de cristaux prismatiques hexagonaux ou de fines aiguilles ([Chen, 2007]).

L'ensemble de ces réactions (Éq. 1-6) est source de dégagement de chaleur : la réaction d'hydratation du ciment est exothermique et thermoactivée. La chaleur dégagée est différente suivant chaque composé et varie dans le temps. Les recherches actuelles mettent en avant quatre phases principales de dégagement de chaleur ([Van Rompaey, 2006]) :

1. Pré-induction : elle présente un pic de chaleur au très jeune âge ($< 1h$). Elle correspond à la dissolution rapide des phases C_3S , C_3A , de l'ettringite, de la chaux libre ou encore des alcalins ainsi qu'à la formation des premiers C-S-H.
2. Induction ou période dormante : le flux thermique est minimal mais jamais nul. la production de C-S-H est ralentie due à la formation d'une couche d'hydrates partiellement imperméable autour des grains anhydres. Les proportions en ions Ca^{2+} et OH^- ainsi que le pH augmentent.
3. Période d'accélération : quand la solution sursature en Ca^{2+} et OH^- , la portlandite précipite. La nature de la première couche d'hydrates change et la dissolution de l'alite augmente très rapidement. Cette gâchette chimique entraîne la formation rapide de C-S-H. Les réactions s'accélèrent, les fibres des C-S-H s'entremêlent, c'est la prise.
4. Période de décélération : les hydrates produits forment une couche dense rendant les échanges ioniques entre les phases anhydres et la solution interstitielle plus difficile (phénomène diffusif). Le processus d'hydratation ralentit et se stabilise.

La Figure 3 résume ces différentes étapes :

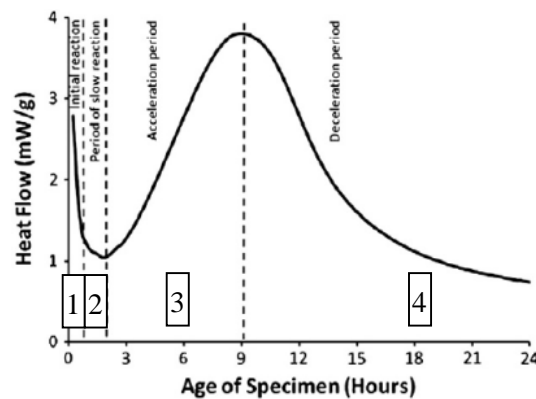


Figure 3. Chaleur dégagée durant le processus d'hydratation du ciment ([Bullard-Jennings, 2010])

[Vanhamme, 2011] indique que les principaux paramètres pouvant influencer la cinétique de l'hydratation du ciment sont :

- les compositions chimiques de chaque phase et la présence d'ions étrangers à l'intérieur des réseaux cristallins ;
- la finesse du ciment;
- la distribution de la taille des particules ;
- le rapport E/L ;
- la température de cure ;
- la présence d'adjuvants et d'additions minérales.

I.1.2. Le laitier de haut-fourneau

I.1.2.1. *Fabrication*

Le laitier de haut-fourneau est un co-produit issu de la fabrication de la fonte. En général, une tonne d'acier permet de produire 300 kg de laitier de haut-fourneau. Dans les haut-fourneaux, le minerai de fer est réduit en coke entre 1350 °C et 1550 °C pour former la fonte, tandis que la combinaison de la silice et de l'alumine avec la chaux et le magnésium va former le laitier fondu. Les deux matériaux se séparent à la base du four grâce à leur différence de densité (Figure 4). Le laitier fondu est ensuite séparé de la fonte puis refroidit. Suivant le processus de refroidissement utilisé (impactant directement sur la structure du laitier), le laitier va pouvoir être utilisé sous forme de granulats (faible part vitrifiée, refroidissement lent), en laine (en isolant thermique) ou en ajout cimentaire (forte part vitrifiée, refroidit brutalement). Le refroidissement brutal peut se faire en plongeant le laitier dans l'eau ou en lui appliquant des jets d'eau à une pression de 0,6 MPa ou encore à l'air ([Regourd, 2004]). Cette trempe brutale permet de conserver, à température ambiante, la composition du laitier à haute température. Si le refroidissement atteint rapidement la température de 800 °C ([Taylor, 1997], [Van Rompaey, 2006]), le laitier va former un produit vitreux (partie vitreuse-structure amorphe supérieure à 80%) aux propriétés hydrauliques latentes. Cette trempe transforme le laitier en granules, on parle alors de laitier de haut-fourneau granulé. Le matériau restant est un laitier de haut-fourneau moulu d'une finesse comprise entre 4000 et 6000 cm²/g.

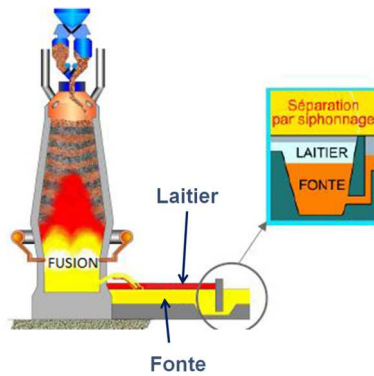


Figure 4. Procédé de fabrication du laitier de haut-fourneau (image ECOCEM)

Au Canada, une autre méthode de refroidissement a été développée, appelée la granulation ([Regourd, 2004], [Taylor, 1997]). Ce procédé semi-sec consiste à refroidir le laitier avec de l'eau puis avec de l'air à l'aide d'un cylindre rotatif. Il permet de réduire les quantités d'eau utilisées mais seules les plus petites particules (inférieures à 4 mm) sont dans un état vitreux et peuvent être utilisées dans le ciment. Nous verrons, par la suite, que la partie vitreuse est une condition à la bonne réactivité du laitier.

Après broyage, le laitier peut être utilisé comme matière première dans la fabrication du ciment ou employé en tant qu'ajout. Dans ces derniers cas, ciment et laitier sont soit broyés ensemble soit simplement mélangés. Les particules de laitier étant plus difficiles à broyer, le broyage doit être réalisé avec précaution afin de ne pas trouver uniquement des fines particules de ciment et des particules grossières de laitier ([Taylor, 1997]).

1.1.2.2. Composition

La composition chimique du laitier de haut-fourneau est très variable suivant la nature et la composition chimique des matières premières utilisées dans le processus de fabrication. On va cependant retrouver quatre composants principaux dont les teneurs vont varier: la chaux CaO , la silice SiO_2 , l'alumine Al_2O_3 et le magnésium MgO . D'autres éléments mineurs sont présents tels que le soufre, l'oxyde de fer et le manganèse. [Regourd, 2004] présente un tableau de composition type du laitier au Canada et en France (Tableau 3) :

Tableau 3. Compositions chimiques de deux laitiers de haut-fourneau ([Regourd, 2004])

Source	CaO [%]	SiO_2 [%]	Al_2O_3 [%]	MgO [%]	Fe_2O_3 [%]	MnO [%]	S [%]
Canada	40	37	8	10	1,2	0,7	2
France	43	35	12	8	2	0,5	0,9

Le diagramme ternaire (Figure 5. (a)) montre que le laitier se trouve dans le domaine de la melilite, de la merwinite et du C_2S . La comparaison ciment Portland-laitier présentée Figure 5. (b) montre que le laitier est moins riche en CaO et plus riche en SiO_2 , Al_2O_3 et MgO que le ciment Portland. La comparaison de leurs compositions chimiques est présentée dans le Tableau 4 ([Darquennes, 2009]).

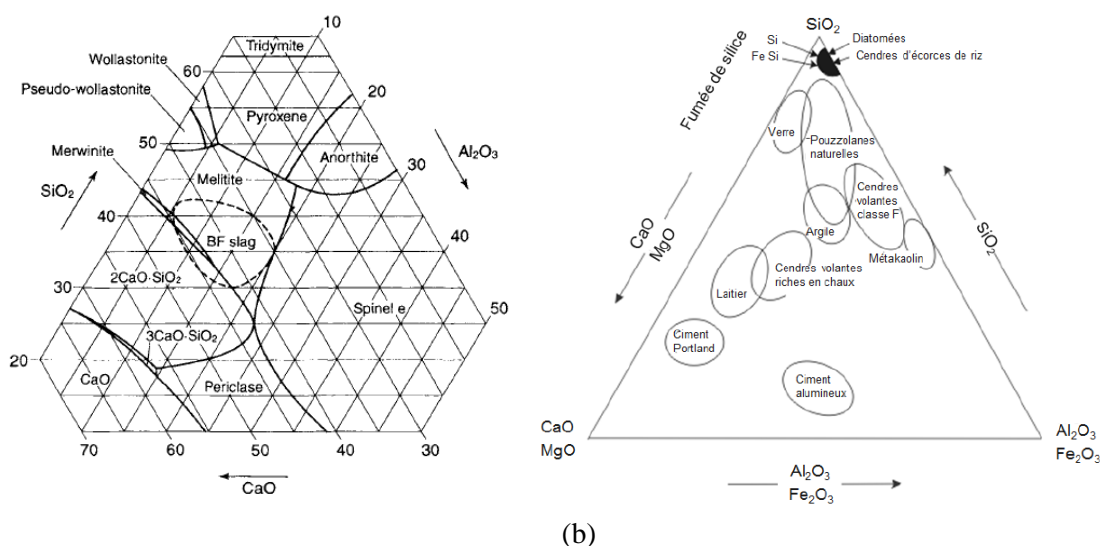


Figure 5. (a) Diagramme ternaire $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (plan $\text{MgO} = 10\%$) ([Regourd, 2004]) ; (b) Domaine de compositions chimiques des composants principaux des ciments hydrauliques

Tableau 4. Comparaison des compositions chimiques du ciment Portland et du laitier de haut-fourneau ([Darquennes, 2009])

	Ciment Portland [%]	Laitier de haut-fourneau [%]
CaO	65	40
SiO₂	22	35
Al₂O₃	5	15
MgO	1	10
Fe₂O₃	3	<1

1.1.2.2.1. Hydraulicité du laitier de haut-fourneau

L'hydraulicité du laitier, également appelée réactivité, est un paramètre important permettant d'évaluer la réactivité du laitier dans un béton composé (ciment + laitier). Le laitier de haut-fourneau est défini comme un matériau possédant des propriétés hydrauliques latentes. En effet, le laitier réagit avec l'eau mais de façon très lente. Sa dissolution et la formation d'hydrates supplémentaires peuvent être accélérées par les activateurs présentés dans la partie suivante (I.1.2.3.1). Le ciment est notamment un bon activateur du laitier mais tous les laitiers ne sont pas assez réactifs pour être employés dans le ciment. Plusieurs indicateurs peuvent être utilisés pour étudier la réactivité du laitier de haut-fourneau. Ils sont basés sur le taux de vitrification du laitier, sa composition chimique et par sa finesse.

1.1.2.2.2. La partie vitreuse

Pour être utilisé dans le ciment, le laitier doit avoir une forte teneur en verre car la nature métastable du verre fournira une énergie importante lors de l'hydratation. Certains auteurs ([Taylor, 1997], [Pal, 2003], [Van Rompaey, 2006]) s'accordent à dire qu'une petite quantité de phases cristallines (5%) permet d'avoir une meilleure réactivité du laitier. Cependant, un taux de vitrification élevé est un des critères les plus importants pour garantir une bonne hydraulicité. Le spectre DRX

(Figure 6) du laitier peut être un indicateur de son taux de vitrification. On observe un spectre globalement amorphe avec une bosse. Plus cette bosse est étroite, plus le laitier a une teneur en verre importante. Quelques pics indiquent la présence de phases cristallines. Les phases cristallines principales sont la merwinite et la melilite.

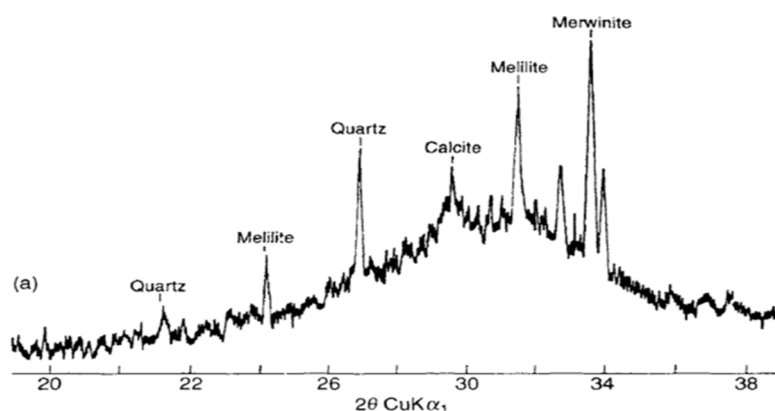


Figure 6. DRX d'un laitier de haut-fourneau ([Regourd, 2004])

1.1.2.2.3. La composition chimique

Plusieurs indices fondés sur la composition chimique ont été proposés afin d'évaluer l'hydraulicité des laitiers. Les principaux sont présentés dans le Tableau 5. Le paramètre le plus connu reste l'indice numéro 5 qui est parfois intégré dans les normes (ASTM C989, [Pal, 2003]). Les indices 1 et 2 sont qualifiés d'indices de basicité car ils définissent le caractère basique ou acide d'un laitier. Plus un laitier sera qualifié de basique, meilleure sera sa réactivité. Même si l'hydraulicité dépend de plusieurs paramètres, il existe selon [Van Rompaey, 2006] une bonne corrélation entre hydraulicité et composition chimique. [Van Rompaey, 2006] explique cependant que deux laitiers de mêmes compositions chimiques et ayant une même teneur en verre peuvent avoir des hydraulicités différentes suivant la structure du verre. [Taylor, 1997] fournit également d'autres indices tels que les indices de réactivités hydrauliques, les modules de Tetmayer et I_h (indices d'hydraulicité).

Tableau 5. Formules proposées pour évaluer l'hydraulicité du laitier, extrait de [Pal, 2003]

	Indice	Critère
1	$\text{CaO} / \text{SiO}_2$	1,3-1,4
2	$(\text{CaO} + \text{MgO}) / \text{SiO}_2$	$> 1,4$
3	$(\text{CaO} + \text{MgO}) / (\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$	1,0-1,3
4	$(\text{CaO} + 1,4.\text{MgO} + 0,56.\text{Al}_2\text{O}_3) / \text{SiO}_2$	$\geq 1,65$
5	$(\text{CaO} + \text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3) / \text{SiO}_2$	≥ 1

1.1.2.2.4. La finesse

La finesse du ciment est un paramètre affectant sa réactivité. [Pal, 2003] a montré qu'une augmentation de la finesse du laitier (finesse deux ou trois fois plus grande que celle du ciment Portland) permet d'améliorer la réactivité du laitier et donc d'améliorer le développement des résistances des bétons au laitier de haut-fourneau. Les résultats obtenus par [Dubovoy, 1986] et [Frigione, 1986] (Figure 7) confirment l'amélioration des résistances avec l'augmentation de la finesse du laitier.

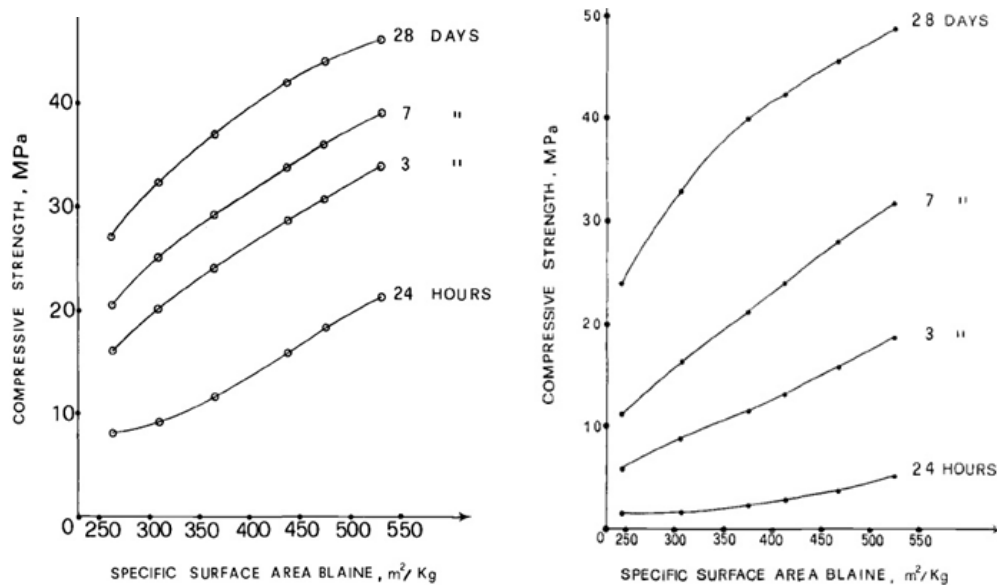


Figure 7. Influence de la finesse du laitier sur la résistance à la compression [Frigione, 1986]

1.1.2.3. Hydratation

Le laitier de haut-fourneau possède des propriétés hydrauliques latentes. Son hydratation peut être accélérée à l'aide de différents activateurs chimiques, mécaniques ou thermiques. Ces différentes méthodes sont synthétisées dans les paragraphes ci-dessous :

- 1) Activation chimique
- 2) Activation mécanique
- 3) Activation dans un mélange ciment-laitier

Le laitier de haut-fourneau possède des propriétés hydrauliques, c'est-à-dire qu'il réagit avec l'eau. Il en résulte la formation d'une couche protectrice pauvre en Ca^{2+} et très compacte autour des grains inhibant par la suite les autres réactions ([Taylor, 1997], [Vanhamme, 2011]).

1.1.2.3.1. Laitier de haut-fourneau activé

Pour poursuivre la dissolution du laitier, il est nécessaire d'attaquer la partie vitreuse au moyen d'ions OH^- . Ainsi, l'hydratation du laitier se fait par réaction hydroxylique contrairement au ciment qui subit une attaque hydraulique. Les ions OH^- peuvent provenir d'agents d'additions appelés activateurs chimiques. La plupart des activateurs peuvent jouer le double rôle de catalyseur et de réactif. Bien que l'hydratation du laitier fasse l'objet de nombreuses recherches depuis des années, il est important de rappeler que les mécanismes pilotant les réactions chimiques sont encore mal connus et notamment les mécanismes de dissolution du verre ([Taylor, 1997]).

Les activateurs chimiques utilisés peuvent être de plusieurs types (activateurs alcalins, activateurs sulfatiques, etc.) et vont engendrer des cinétiques et des produits d'hydratation différents. Cependant, ils ont tous comme point en commun d'être des agents basiques ([Kolani, 2013]). Un environnement basique (pH proche de 12) accélère la dissolution du laitier. Le produit d'hydratation principal résultant de ces réactions chimiques est le C-S-H. [Chen, 2007] explique qu'ils sont

généralement plus riches en aluminium et en magnésium que les C-S-H issus de l'hydratation du ciment. La nomination C-A-S-H est d'ailleurs parfois employée dans la littérature pour désigner ces produits d'hydratation. Lorsque l'activateur est du gypse, de l'ettringite se forme également. D'autres produits d'hydratation sont également retrouvés dans la littérature pour les laitiers activés tels que l'hydrogarnet ([Chen, 2007]), l'hydrotalcite M_5AH_{13} (activateur sodique, [Kolani, 2013]) et de la brucite $Mg(OH)_2$ ([Regourd, 2004]). Les laitiers pauvres en aluminium donnent des phases AFm tandis que les laitiers riches en aluminium et pauvres en magnésium forment des AFm sous forment de strätlingite C_2ASH_8 ([Kolani, 2013]).

Bien que les activateurs chimiques soient les plus connus pour accélérer la réactivité du laitier de haut-fourneau, d'autres activateurs peuvent être utilisés tels que l'activation mécanique où le laitier est broyé plus finement ([Vanhamme, 2011]) ou l'activation thermique. [Van Rompaey, 2006] explique que le laitier s'hydrate mal pour des faibles températures (inférieures à 20°C). Ces activateurs chimiques peuvent être combinés, par exemple, un activateur chimique peut être ajouté dans un mélange ciment-laitier de haut-fourneau.

1.1.2.3.2. Cas particulier : mélange ciment + laitier de haut-fourneau

L'hydratation du ciment au laitier de haut-fourneau est plus complexe que l'hydratation du ciment Portland car l'hydratation du clinker et l'hydratation du laitier sont à étudier ainsi que leurs interactions ([Regourd, 2004], [Darquennes, 2009]). Tel que vu dans la partie précédente (1.1.1.3), le milieu basique de la pâte de ciment est assuré par la formation de portlandite lors de l'hydratation du clinker et par la présence des alcalins. Dans les ciments au laitier hydraté, la dissolution du laitier ne démarrera pas avant l'atteinte d'un pH égal à 12 et nécessite donc la formation de portlandite ([Chen, 2007]). Dans les ciments au laitier coexistent plusieurs activateurs tels qu'un activateur alcalin (portlandite) et un activateur sulfatique (gypse). La portlandite est cependant l'activateur prépondérant, le gypse réagissant d'abord avec le C_3A . Les mécanismes d'hydratation (réactions chimiques, cinétiques) du laitier dans les ciments composés seront influencés par l'âge et la température de cure, le type d'activateurs et la composition du laitier de haut-fourneau ([Chen, 2007]).

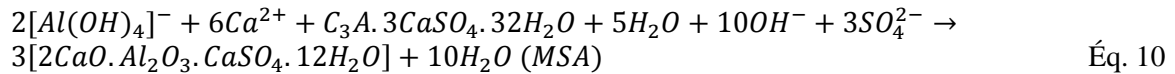
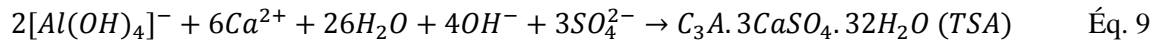
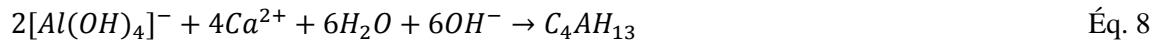
L'hydratation du laitier dans le ciment au laitier de haut-fourneau se fait en plusieurs étapes ([Regourd, 2004], [Darquennes, 2009], [Vanhamme, 2011]) :

- Dans un premier temps, il y a dissolution de la partie vitreuse du laitier et les ions Ca^{2+} , $H_2SiO_4^{2-}$, $H_3SiO_4^-$, $H_2AlO_4^-$ passent en solution grâce à l'attaque des ions OH^- (issus des produits d'hydratation du ciment) ;
- les grains de laitier (élément 1 - Figure 8) sont recouverts progressivement par des produits d'hydratation issus de l'hydratation du ciment Portland (élément 2 - Figure 8) ;
- L'équilibre de cette couche va être destabilisé par la présence d'ions Ca^{2+} dans la solution sursaturée. Des hydrates internes (C-S-H) se forment dans le grain de laitier (élément 3 - Figure 8, Éq. 7). Cette réaction consomme de la chaux et diminue la précipitation de la portlandite dans les ciments composés. Les autres espèces dissoutes telles que l'hydroxyde d'aluminium ou les autres espèces en solution (sulfates) vont réagir avec les ions Ca^{2+} pour

former des aluminates de calcium hydratés (Éq. 8) et des monosulfate d'aluminium (Éq. 10) et des trisulfates d'aluminium (Éq. 9).

- En parallèle, la dissolution du verre du laitier (élément 1 - Figure 8) se poursuit et des ions Ca^{2+} et Al^{3+} quittent le squelette et laissent une couche hydratée (élément 4 - Figure 8). Ce squelette hydraté est plus riche en ions magnésium à cause de leur mobilité restreinte, il contient des C-S-H de type III ([Regourd, 04]). Par l'ajout d'ions Ca^{2+} , cette couche peut se transformer en hydrates internes. Au microscope, les hydrates internes apparaissent cristallisés et denses alors que le squelette hydraté est un solide poreux contenant des C-S-H. Une analyse élémentaire montre que le rapport C/S augmente quand l'aluminium diminue en allant du squelette hydraté à la couche d'hydrates externes.

Les équations des réactions d'hydratation du laitier sont données par [Van Rompaey, 2006]:



Pour résumer, la Figure 8 présente l'hydratation du laitier dans les ciments au laitier où la couche externe correspond à la couche de C-S-H provenant du clinker, la couche interne correspond aux C-S-H formés après l'attaque des ions calcium qui ont réagi avec les espèces dissoutes. Enfin on retrouve le squelette hydraté.

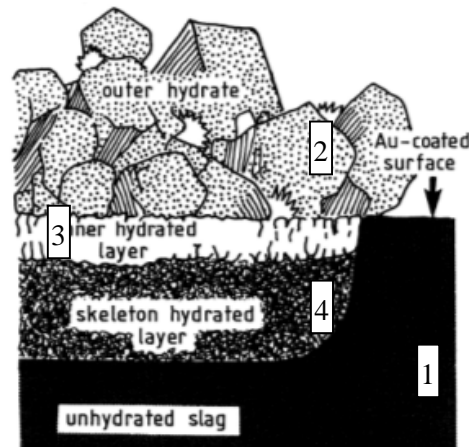


Figure 8. Distribution des hydrates du laitier dans un ciment au laitier ([Chen, 2007])

Une autre hypothèse avancée pour expliquer l'hydratation des ciments au laitier, relie la dissolution du laitier à sa proportion en alumine ([Chen, 2007]). Le mécanisme d'attaque du laitier correspond à l'attaque des sites d'aluminium. Ce mécanisme est plus efficace si l'aluminium est sous forme tétraédrique ; s'il est présent sous forme octaédrique, l'attaque par les molécules d'eau est privilégiée.

La cinétique d'hydratation du ciment au laitier de haut-fourneau, tout comme celle du ciment Portland, peut être décomposée en plusieurs étapes illustrées sur la Figure 9. Pour les ciments

contenant du laitier, un troisième pic d'hydratation peut être visible lié à l'accélération de l'hydratation du laitier. L'hydratation du ciment au laitier est plus lente que celle du ciment Portland. La quantité de clinker étant moins importante dans ces formulations, la formation d'une quantité suffisante de portlandite pour atteindre un pH 12 est ralentie. La période d'induction est plus longue et le temps de prise est reculé.

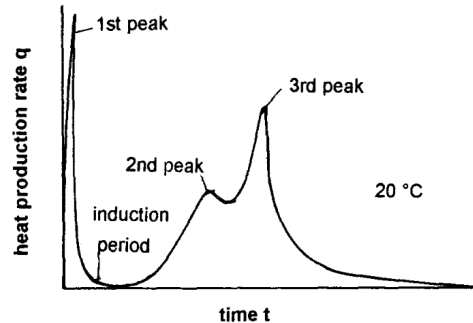


Figure 9. Dégagement de chaleur d'un ciment composé ([De Schutter, 1995])

L'énergie d'activation du ciment au laitier est plus élevée que celle du ciment Portland dont les valeurs sont respectivement de 50 et 46 J/mol. Le traitement thermique est donc favorable pour accélérer l'hydratation du laitier ([Regourd, 2004]).

Les ciments au laitier de haut-fourneau forment principalement les mêmes hydrates que les ciments Portland :

- Les C-S-H : comme indiqué auparavant (I.1.2.3.1), le terme C-A-S-H est parfois employé pour désigner les hydrates du laitier. Dans la suite de ce manuscrit, ces produits d'hydratation seront qualifiés par le terme C-S-H.

Le rapport C/S des C-S-H est plus faible (1,55) comparé à celui des C-S-H formés dans le ciment Portland (1,8). [Chen, 2007] propose des rapports C/S suivant le taux de substitution du laitier, (compris entre 40 et 60%) variant entre 1,5 et 1,6. Les C-S-H formés par l'hydratation des ciments au laitier sont plus riches en aluminium ([Taylor, 1997]) et en magnésium ([Regourd, 2004]). Le rapport A/C augmente avec la diminution du rapport C/S, il est autour de 0,10 pour un ciment avec 50% de laitier ([Taylor, 1997]). Le gel de C-S-H est plus dense comparé au gel de C-S-H formé dans le ciment Portland. Un faible E/L engendre un degré de cristallinité moins important des C-S-H dû à une activation moins importante du laitier par la chaux (espace réduit entre les grains) ([Chen, 2007]) ;

- Les CH : dans les ciments au laitier, la présence de portlandite est moins importante car elle est en partie utilisée en tant qu'activateur ;
- L'ettringite;
- Les monosulfoaluminates de calcium (AFm);
- Les trisulfoaluminates d'aluminium (AFt)
- On retrouve également d'autres espèces telles que l'aluminate de calcium hydraté (C_4AH_{13}), l'hydrotalcite ($Mg_6Al_2CO_3(OH)_{16} \cdot 4H_2O$) dans lequel le magnésium peut entrer ([Vanhamme, 2011]).

I.2. Sensibilité à la fissuration des matériaux avec laitier de haut-fourneau

La fissuration au jeune âge pose de nombreux problèmes pour les ouvrages tels que les centrales nucléaires ou les réservoirs. Elle fragilise les structures vis-à-vis de la durabilité en modifiant leurs propriétés de transfert autorisant la pénétration d'agents agressifs. Elle compromet également le fonctionnement de ces ouvrages où une étanchéité maximale est nécessaire. Plusieurs auteurs ont travaillé sur la fissuration des ouvrages réalisés avec des ciments à base de laitier de haut-fourneau. Ils observent une plus grande sensibilité de ces ouvrages à fissurer comparés aux ouvrages à base de ciment Portland. Pour comprendre ces problématiques, les comportements des bétons à base de ciment Portland et de ciment Portland avec laitier de haut-fourneau sont analysés dans cette partie. Les comportements mécaniques et le développement du réseau poreux seront abordés avant de traiter du retrait et du fluage.

I.2.1. Résistances et modules d'Young

Tel que vu en I.1.2.3.2, l'hydratation des ciments au laitier est plus lente comparée à l'hydratation du ciment Portland notamment due à une période d'induction plus longue. Cette caractéristique des ciments au laitier a pour conséquence une prise plus lente et un développement des résistances retardé. Ainsi, au jeune âge, les résistances à la compression et à la traction sont plus faibles pour ces ciments que pour le ciment Portland ([Darquennes, 2012]). Plus la proportion de laitier est importante et plus les résistances seront faibles.

Cependant, après activation de l'hydratation du laitier, les résistances de ces ciments augmentent pour atteindre voire dépasser celles du ciment Portland. [Darquennes, 2011] trouve que les résistances sont proches dès 7 jours (2 MPa de différence entre CEMI et CEMIII/A, 4 MPa entre CEMI et CEMIII/B) (Tableau 6). Pour [Benhausen, 2012], l'équivalence arrive plus tardivement à 40 jours (taux de substitution de 50% sur mortier). [Sajedi, 2012] et [Wang, 2012] expliquent que des pâtes de ciment contenant différentes proportions de laitier peuvent atteindre la même résistance que celles au ciment Portland suivant la quantité de laitier et le rapport E/L. [Dubovoy, 1986] et [Itim, 2011] montrent que les résistances à la compression sont plus importantes pour un mortier avec laitier au bout d'une ou deux semaines. [Dubovoy, 1986] montre même qu'une formulation avec 50% de laitier donne une résistance optimale (Figure 10).

Tableau 6. Évolution de la résistance à la compression et du module élastique [Darquennes, 2011]

Age (days)	CEM I		CEM III/A		CEM III/B	
	f_c (MPa)	E (GPa)	f_c (MPa)	E (GPa)	f_c (MPa)	E (GPa)
1	26	32	14	31	3	22
3	41	38	30	36	26	36
7	49	40	47	41	45	41
28	54	43	61	45	56	45

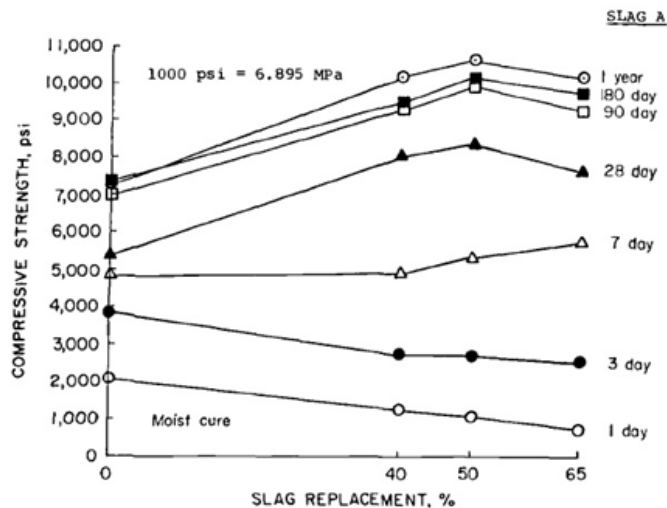


Figure 10. Résistances à la compression de mortiers avec différentes teneurs en laitier [Dubovoy, 1986]

À l’opposé, [Darquennes, 2012] (travaillant sur des mélanges ciment – laitier réalisés *in-situ*, substitution volumique de 50 % et 75%) trouve des résistances à la compression et à la traction toujours inférieures pour les ciments au laitier comparés au CEMI. Pour la résistance à la compression à 28 jours, les valeurs des ciments au laitier sont environ 30% plus faibles que le ciment de référence. Une seule formulation optimisée (75% de laitier) dépasse la résistance à la compression du CEMI de 4 MPa.

Concernant le module d’Young, [Chern, 1989] observe des valeurs proches avec la variation de la quantité de laitier. Cependant, jusqu’à 28 jours, le CEMI a un module légèrement plus élevé que les formules avec laitier. Après 28 jours certaines formulations avec laitier (4,5% et 68% de substitution) ont des modules dépassant ceux du CEMI. [Darquennes, 2011] montre des valeurs de modules similaires pour les formulations CEMI et CEMIII/A. En revanche, la formulation contenant plus de laitier le CEMIII/B a un module d’Young plus faible à 1 jour (environ 30%) mais dès 3 jours les valeurs se rejoignent (Tableau 6).

1.2.2. Porosité et distribution de la taille des pores

Au jeune âge, les matériaux contenant du laitier de haut-fourneau présentent une porosité similaire ([Regourd, 2004]) voire plus grossière comparée au ciment Portland. Cependant, à long terme, la quantité de pores compris entre 3 et 5 nm et la discontinuité de la distribution sont plus importantes (plus de larges pores discontinus et plus de pores de petites dimensions. La proportion de pores de grandes dimensions est plus faible que pour le ciment Portland ([Regourd, 2004])). La déficience d’interfaces CH/C-S-H expliquerait cette caractéristique. Pour [Darquennes, 2009], la présence de plus de C-S-H justifie cette porosité plus fine car il y a plus de pores internes et moins de pores capillaires (les C-S-H se forment dans l’espace initialement occupé par la solution alcaline) (Figure 11).

La perméabilité est également plus faible pour ces matériaux due à leur structure dense ([Chen, 2007]). [Taylor, 1997] suggère que la structure des C-S-H (plutôt sous forme de feuillets que de

fibres dans les ciments au laitier) diminue la connectivité du réseau poreux et justifie la perméabilité plus faible.

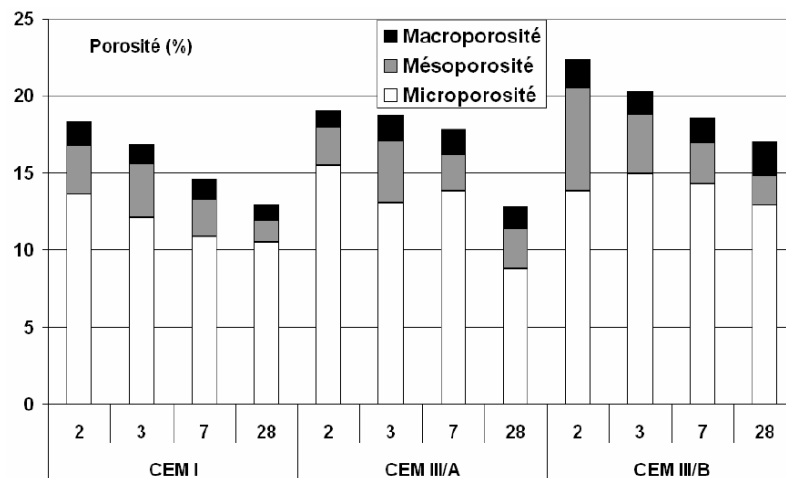


Figure 11. Évolution de la porosité en fonction du temps pour des bétons à bas de CEM I, CEM III/A et CEM III/B [Darquennes, 2009]

I.2.3. Retraits

I.2.3.1. Retrait endogène

Le retrait endogène est une déformation pouvant être décomposée en deux parties : la contraction Le Châtelier et le retrait d'auto-dessiccation. Il a lieu en conditions isothermes sans échange hydrique avec l'extérieur :

- La contraction Le Châtelier : elle provient d'un bilan volumique négatif de la réaction d'hydratation ($V_{\text{ciment hydraté}} < V_{\text{ciment anhydre}} + V_{\text{eau}}$) d'environ 8% cité par [Ollivier, 2008];
- Le retrait d'auto-dessiccation : alors que la réaction d'hydratation se poursuit, le matériau commence sa prise lui conférant une certaine rigidité et diminuant son humidité relative. Un volume gazeux se développe progressivement au sein des pores capillaires. Il apparaît une dépression capillaire générant une contraction du matériau. Ce phénomène s'explique physiquement grâce aux équations de Laplace et Kelvin. Le principe est résumé sur la Figure 12.

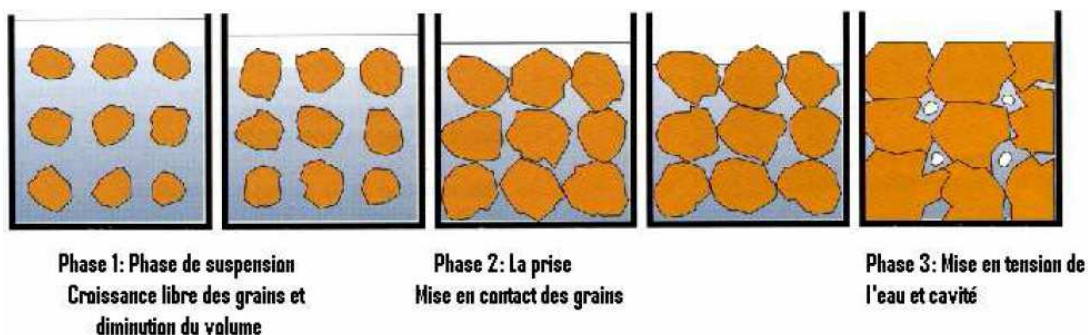


Figure 12. Principe du retrait endogène (contraction Le Châtelier et retrait d'auto-dessiccation) ([Hua, 1995])

Plusieurs facteurs peuvent influencer le retrait endogène :

- La composition du ciment : chaque constituant du ciment s'hydratant différemment, une composition différente entraîne une modification de l'eau consommée et donc de la contraction Le Châtelier mais également du retrait d'auto-dessiccation (humidité relative modifiée) ;
- Le rapport E/L : a tendance à diminuer le retrait endogène si augmentation du rapport E/L car la variation de l'humidité relative est plus faible ;
- La température : a un impact fort sur ces déformations car elle modifie l'évolution de l'humidité relative ;
- La présence des granulats : s'oppose aux déformations et, en les bloquant, diminue la déformation apparente. Elle introduit un risque de fissuration étant donné les incompatibilités de déformation pâte de ciment/granat. Le type de granulat joue également sur la teneur en eau du matériau et modifie les déformations.

Concernant les bétons avec ajouts de laitier, on retrouve dans la littérature plusieurs hypothèses. Pour de nombreux auteurs ([Tazawa, 1995] [Lee, 2006], [Pertué, 2008]), la présence de laitier dans les formulations engendre une augmentation du retrait endogène (Figure 13). Les hypothèses avancées sont :

- une structure poreuse plus fine et donc des pressions capillaires plus importantes ([Bijen, 1996]) ;
- un retrait chimique plus grand conduisant à un retrait d'auto-dessiccation plus rapide ([Lura, 2003]).

Cependant, [Pertué, 2008] observe un retrait endogène plus faible lors du premier jour de l'essai pour le CEMIII. Il attribue cette différence entre le CEMI et le CEMIII à la différence de vitesse d'hydratation des deux matériaux.

À long terme, pour [Lim, 2000], l'augmentation de la teneur en laitier dans la formulation ne conduit pas forcément à un retrait endogène plus important. Il observe notamment un retrait endogène maximale pour une substitution de 50% de laitier. Il attribue ce phénomène à un retrait d'auto-dessiccation plus faible. [Courard, 2014] observe également une faible différence entre les retraits endogènes des compositions avec 100% de ciment Portland et celles avec une substitution de 35% de laitier.

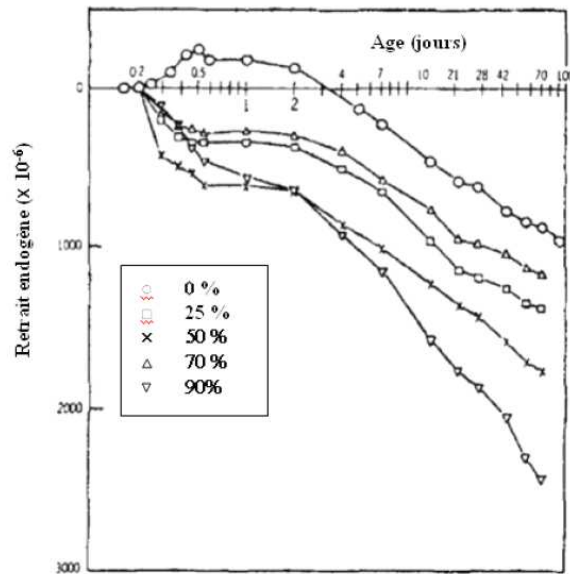


Figure 13. Evolution du retrait endogène en fonction de la teneur en laitier [Tazawa, 1995]

1.2.3.2. Retrait de dessiccation

Le retrait de dessiccation apparaît dans les matériaux soumis au séchage par déséquilibre hygrométrique entre le cœur du béton et la surface. De nombreux mécanismes (la pression capillaire, la pression de disjonction, la variation d'énergie surfacique) entrent en jeu pour expliquer ce phénomène.

1.2.3.2.1. La pression capillaire

Le premier mécanisme provient du départ de l'eau des pores capillaires par gradient d'humidité relative.

Si on modélise un pore situé dans la matrice cimentaire, trois phases sont en équilibre : une phase liquide, une phase gazeuse air sec + vapeur d'eau et une phase solide (Figure 14). Si l'environnement extérieur a un degré d'humidité différent par rapport au matériau cimentaire, la phase gazeuse se modifie : ce gradient d'humidité va entraîner de la diffusion et de l'écoulement de type Darcy (perméation). L'équilibre « eau + air sec + vapeur d'eau » initial n'est plus vérifié. Pour revenir à l'équilibre, la phase liquide s'évapore mais on observe alors un nouveau déséquilibre, des gradients de pression de vapeur apparaissent et de la perméation se met en place. De plus, toujours pour compenser la phase gazeuse, l'eau adsorbée au niveau de la phase solide se désorbe faisant intervenir un nouveau mécanisme. Pour résumer, quatre types de mécanismes interviennent en parallèle lors du séchage :

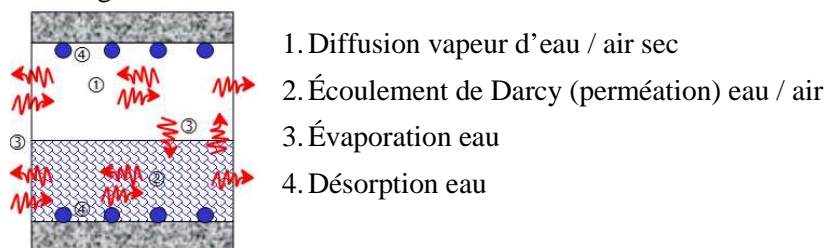


Figure 14. Retrait de dessiccation (adapté de [Mainguy, 2001])

Suite à ces mécanismes de séchage, des tensions capillaires (dépressions) apparaissent contractant le squelette solide et provoquant le retrait de dessiccation. Pour [Yurtdas, 2003], ce mécanisme justifie le retrait de dessiccation pour une humidité relative comprise entre 40% et 100%.

1.2.3.2.2. La pression de disjonction

Un deuxième mécanisme est abordé pour justifier ces déformations, il s'agit des pressions de disjonction. Suite au départ de l'eau (diminution de l'Humidité Relative (HR)), il y a diminution de la couche d'eau adsorbée et diminution des pressions de disjonction : le squelette se déforme expliquant la déformation de retrait ([Benboudjema, 2012]).

1.2.3.2.3. La variation d'énergie surfacique

Enfin, le dernier mécanisme considère la variation de l'énergie surfacique solide ([Benboudjema, 2012]). Des contraintes de traction en surface et de compression au cœur du solide se développent dans les C-S-H dues à l'énergie surfacique (grande surface spécifique des C-S-H et variation possible de la quantité d'eau adsorbée). Les phénomènes d'adsorption et de désorption induisent des contraintes responsables de la déformation du solide et donc de la déformation de retrait.

Les trois mécanismes présentés en amont dépendent l'humidité relative comme le résume [Benboudjema, 2002] :

	Humidité relative					
	0	0.20%	0.40%	0.60%	080%	100%
Powers (1965)	← Pression de disjonction →					
	← Pression capillaire →					
Ishai (1965)	← Energie surfacique →	← Pression capillaire →				
Feldman et Serada (1970)	←Eau interfoliaire →	←Pression capillaire & énergie surfacique →				
Wittmann (1968)	← Energie surfacique →	←Pression de disjonction →				

Figure 15. Mécanismes du retrait de dessiccation en fonction de l'humidité relative ([Benboudjema, 2002], d'après [Soroka, 1979])

De nombreux paramètres influencent ce retrait :

- le volume de pâte ;
- le rapport E/L ;
- les conditions extérieures ;
- l'ajout d'additions minérales : [Tazawa, 1989] observe notamment une diminution du retrait de dessiccation avec l'augmentation de laitier de haut-fourneau dans la formulation en particulier avec l'augmentation du temps de dessiccation. [Courard, 2014] s'accorde avec ces résultats en comparant une formulation de référence (ciment Portland) et une formulation avec du ciment au laitier (35% de laitier).

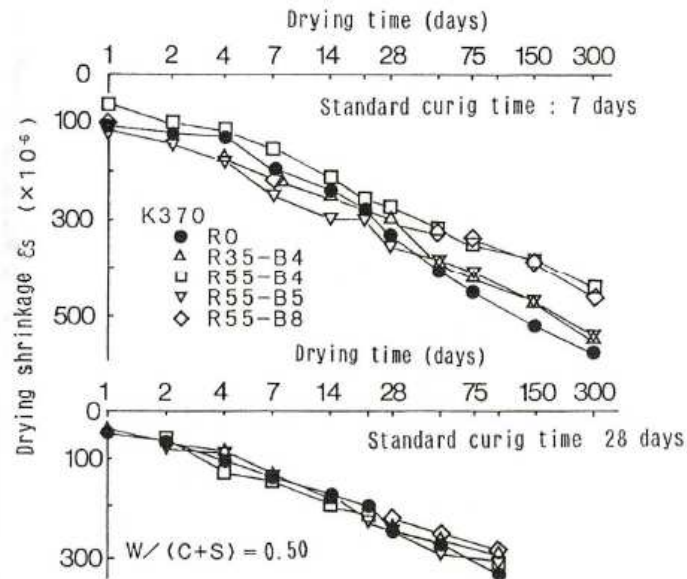


Figure 16. Influence du pourcentage de laitier de haut-fourneau (0, 35 et 55%) et du temps de cure (7 et 28 jours) sur le retrait de dessiccation ([Tazawa, 1989])

I.2.4. Fluage

Les déformations du béton ne proviennent pas seulement des contraintes internes et environnantes mais également du chargement imposé à la structure. Les déformations liées au fluage peuvent aussi bien avoir lieu en conditions endogènes qu'en conditions de dessiccation.

I.2.4.1. Fluage propre

Le fluage propre désigne le fluage en conditions endogènes. Si ses conséquences sont bien connues : augmentation de la déformation à contrainte constante pour un matériau protégé des échanges hydriques, les causes ne sont pas clairement définies. Deux hypothèses principales sont avancées. La première hypothèse (phénomène à court terme) suggère une migration de l'eau adsorbée dans la porosité capillaire sous contraintes. La deuxième (phénomène à long terme) prend en compte les caractéristiques des C-S-H en feuillets disposant de plans de glissement.

Dans le cas du fluage en compression, la déformation de fluage est proportionnelle à la contrainte dans un premier temps. Ensuite, les déformations vont augmenter plus rapidement et peuvent conduire à la ruine de l'éprouvette suivant le chargement appliqué et la résistance du matériau.

[Reviron, 2009] et [Briffaut, 2010] indiquent l'importance d'étudier le fluage en traction notamment lorsque des travaux de retraits gênés sont réalisés. Les déformations liées au fluage de traction induisent une relaxation des auto-contraintes induites et limitent le risque de fissuration au jeune âge. Lors de la comparaison du fluage en traction et en compression, [Reviron, 2009] trouve des déformations plus importantes pour la traction. [Darquennes, 2009] explique que le fluage en traction et le fluage en compression sont des mêmes ordres de grandeurs.

Tout comme les retraits endogène et de dessiccation, les résultats de l'impact de l'ajout de laitier sur le fluage sont mitigés. Certains auteurs voient une réduction du fluage propre avec l'augmentation

du pourcentage de laitier dans la formulation. Ces résultats s'expliquent par à une porosité plus fine limitant les mouvements hydriques ([Chern, 1989], [Li, 2002]). D'autres au contraire, montrent une différence entre le comportement à court et long termes. Au jeune âge, le fluage des bétons au laitier dépasserait le fluage des bétons à base de ciment Portland. L'inverse serait observé à long terme. [Darquennes, 2009] observe un fluage propre plus important pour les formulations avec laitier pour une mise en charge à 1 jour aussi bien pour le fluage en compression que pour le fluage en traction.

1.2.4.2. Fluage de dessiccation

Au fluage propre s'ajoute le fluage de dessiccation lorsque le béton est soumis à des variations hydriques en présence d'un chargement. Le fluage de dessiccation est dépendant de la quantité d'eau libre évaporable. Si cette dernière augmente, le fluage de dessiccation augmente également [Darquennes, 2009].

Les avis divergent également pour l'impact du laitier sur le fluage de dessiccation. [Chern, 1989] observe notamment une augmentation des déformations totales (retrait de dessiccation, fluage propre, fluage de dessiccation) en conditions de séchage avec l'augmentation de la quantité de laitier dans la formulation. Il justifie ces résultats par : un endommagement prématuré dans ces bétons dû à un départ d'eau plus importante (moins bonne hydratation de la matrice), un développement de microfissures dû à une déformation de retrait de dessiccation plus élevée. À l'opposé, [Li, 2001] montre que pour un béton contenant 65% de laitier de haut-fourneau, le fluage propre et le fluage de dessiccation en traction sont inférieures aux valeurs obtenues avec un béton à base de ciment Portland.

I.2.5. Bilan : Sensibilité à la fissuration des formulations à base de laitier de haut-fourneau vis-à-vis du retrait de dessiccation

Nous avons vu précédemment que le retrait de dessiccation conduit à des contraintes de traction dans les matériaux cimentaires. Si ces contraintes dépassent la résistance en traction des matériaux, une fissuration se développe.

Si la fissuration par dessiccation est bien connue et inévitable pour des compositions avec ciment Portland, il est plus difficile de trouver dans la littérature des travaux s'accordant sur les ciments avec ajouts de laitier. Selon [Hooton, 2006], le type de ciment n'a pas d'influence sur la fissuration par retrait de dessiccation. Il s'accorde avec les résultats de [Ryan, 1988] présentés en Figure 17. L'utilisation de gypse serait bénéfique pour limiter cette fissuration (laitier considéré comme ajout minéral). Cependant, on retrouve dans la littérature les informations contraires où le gypse n'influence pas les déformations mais la présence de laitier augmente le retrait de dessiccation ([Dubovoy, 1986]). Néanmoins, l'effet du fluage, bénéfique en ce qui concerne la fissuration par déformations de retrait empêchées n'a pas été considérée dans ses analyses.

Dans le cadre du projet Écobéton, [Darquennes, 2012] observe une augmentation du retrait de dessiccation avec l'augmentation du pourcentage de laitier jusqu'à 60 – 70 jours en conditions de séchage. Passée cette date, la formulation avec le CEMI a le retrait de dessiccation le plus important.

[Darquennes, 2012] observe cependant un risque de fissuration plus important pour les formulations avec laitier. [Darquennes, 2012] s'accorde avec les travaux de [Chern, 1989] qui observe après 16 semaines de séchage un retrait de dessiccation plus faible pour la formulation avec 68% de laitier.

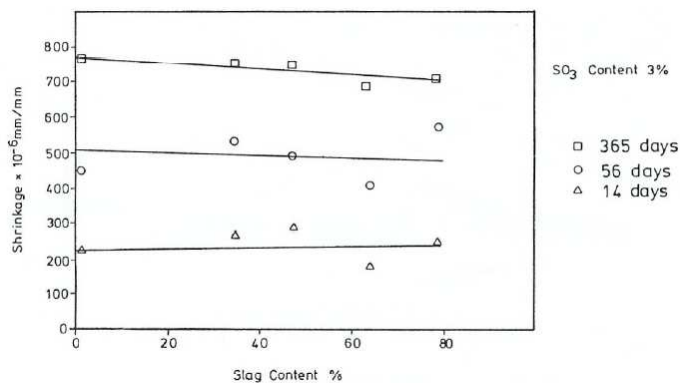


Figure 17. Effet du pourcentage de laitier sur le retrait de dessiccation [Ryan, 1988]

I.3. Auto-cicatrisation des matériaux cimentaires

L'auto-cicatrisation des matériaux cimentaires fait l'objet de nombreuses recherches depuis quelques années, bien que le phénomène soit constaté depuis bien plus longtemps. [Clear, 1985] explique qu'en 1836, l'Académie Française des Sciences traitait déjà de la cicatrisation des fissures du béton en ambiance humide. Le phénomène était, à l'époque, principalement constaté dans les réservoirs et les tuyaux en béton dans lesquels l'eau circulait. La présence du phénomène d'auto-cicatrisation se constatait par la diminution du transport de l'eau à travers une fissure dans le temps.

Dans la littérature, plusieurs types de cicatrisation des matériaux cimentaires sont présentés. Le premier est l'auto-cicatrisation retrouvé également sous le terme de cicatrisation endogène spécifiant que le matériau se cicatrise sans aucune intervention humaine ([Neville, 2002]). L'injection dans les bétons, des capsules contenant divers produits/matériaux, ou l'implantation de bactéries dans les fissures ou la matrice permettent également de cicatriser les fissures mais une aide est alors apportée au matériau. Par généralisation, l'auto-cicatrisation désignera la cicatrisation des matériaux cimentaires avec ou sans aide extérieure.

I.3.1. Les mécanismes

Dans la littérature, plusieurs mécanismes sont avancés justifiant l'auto-cicatrisation des fissures. Les deux principaux sont :

I.3.1.1. La continuité de l'hydratation

Les grains de ciment anhydres présents sur les parois de la fissure, vont au contact de l'eau s'hydrater et former de nouveaux hydrates ([Soroker, 1936], [Turner, 1937], [Hearn, 1998]). Ces nouveaux produits formés sur chaque bord de la fissure peuvent se rejoindre et former de nouveau une unité dans le matériau. [Neville, 2002] explique que les produits formés sont de la portlandite. Pour [Jacobsen, 1995] et [Hearn, 1998], il s'agit de C-S-H, mais aussi de portlandite et d'ettringite. La présence d'eau dans la fissure peut venir des conditions ambiantes (humidité relative élevée), d'injections d'eau dans la fissure, mais également contenue dans les pores capillaires de la matrice ([Ismail, 2006]).

I.3.1.2. La formation de carbonate de calcium (ou carbonatation)

La présence de dioxyde de carbone et d'eau dans une fissure va permettre la transformation de la portlandite, située en surface de fissure, en carbonate de calcium. [Loving, 1936] est un des premiers à justifier cette formation. Il s'agit du mécanisme le plus retrouvé dans la littérature, il est même le seul mécanisme justifiant la cicatrisation endogène suivant [Edvardsen, 1999].

[Edvardsen, 1999] explique que l'eau pénètre dans la fissure avec un pH compris entre 5,5 et 7,5 et du CO_2 . Le CO_2 de l'eau va dissoudre la portlandite (apport des ions Ca^{2+} en solution) et des C-S-H. Le pH de l'eau augmente alors. En parallèle, les alcalins de la solution interstitielle font augmenter le pH. L'augmentation du pH entraîne la dissolution du dioxyde de carbone et la formation d'ions bicarbonate (HCO_3^-) puis d'ions carbonate (CO_3^{2-}) en solution dépendamment du pH (Éq. 11 et Figure 18). Au niveau des parois de la fissure, la faible vitesse de l'eau favorise la sursaturation

de l'eau à cet endroit. Les nouveaux ions (bicarbonates et carbonates) en solution vont réagir avec les ions calcium issus de la dissolution de la portlandite voire des C-S-H pour former de le carbonate de calcium (Éq. 12 et Éq. 13). Les conditions de précipitation sont favorables entre l'eau et la pâte de ciment mais pas entre l'eau et un grain de granulats ([Ducasse-Lapeyrousse, 2014]). Après la formation de la première couche de calcite, les ions Ca^{2+} doivent diffuser au travers de cette couche pour atteindre la pâte de ciment. La précipitation est donc ensuite contrôlée par des phénomènes de diffusion (Figure 19). [Laeur, 1956] et [Edvardsen, 1999] avancent qu'après la réaction de toute la portlandite en surface, la portlandite interne migrerait jusqu'en surface pour former de nouveaux carbonates de calcium. [Edvardsen, 1999] montre que les ions calciums sont les réactifs limitant de cette formation.

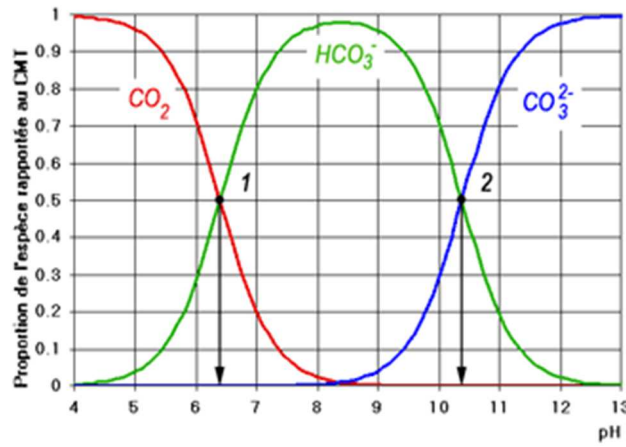
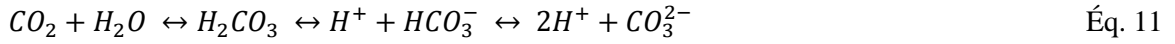


Figure 18. Diagramme d'équilibre du dioxyde de carbone en fonction du pH (points 1 et 2 : égalité des concentrations, points où sont calculées les constantes d'acidité) ([image Bernard Pironin])

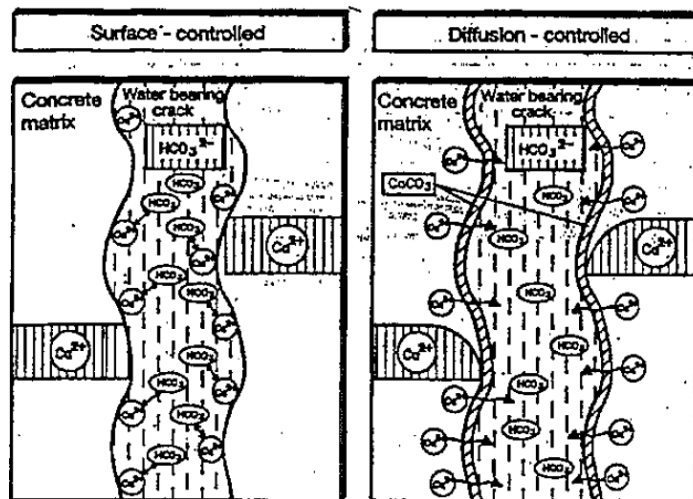
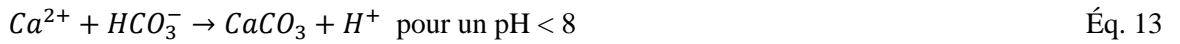


Figure 19. Formation du carbonate de calcium en surface puis contrôlée par diffusion [Edvardsen, 1999]

1.3.1.3. Bilan sur les deux mécanismes de l'auto-cicatrisation

[Clear, 1985] explique qu'au jeune âge, la formation de carbonate de calcium n'est pas prépondérante comparée à la continuité de l'hydratation. Cependant, pour [Hearn, 1998], les deux mécanismes peuvent avoir lieu en parallèle.

Pour ces deux mécanismes, l'eau est un élément indispensable à l'auto-cicatrisation, même une ambiance humide à 95% n'est pas suffisante pour permettre les réactions ([Neville, 2002], [Wang, 2014]). Ce paramètre sera traité plus en détail par la suite.

D'autres mécanismes sont avancés pour justifier l'auto-cicatrisation tels que : la sédimentation de particules contenues dans le liquide circulant dans la fissure, le gonflement de la matrice cimentaire par saturation ([Ter Heide, 2005]).

I.3.2. Les bactéries

La cicatrisation par l'ajout de bactéries fait, depuis quelques années, l'objet de nombreuses recherches. Plusieurs méthodes sont possibles. Des bactéries peuvent être encapsulées et intégrées dès la conception du béton. Lorsque le béton fissure les capsules, les bactéries au contact de l'eau s'activent et comblent la fissure par précipitation de calcite ([Van Tittelboom, 2010]). [Wang, 2014] a travaillé sur l'ajout de bactéries dans les bétons encapsulées dans un hydrogel. L'hydrogel est ensuite broyé et séché à froid pour former une poudre sèche. Des nutriments sont également ajoutés au béton pour nourrir les bactéries. Les résultats montrent que les éprouvettes avec hydrogel sans bactéries cicatrisent mieux que les éprouvettes sans hydrogels. Mais les meilleurs potentiels d'auto-cicatrisation sont observés pour les éprouvettes avec hydrogel et bactéries.

[Ducasse-Lapeyrousse, 2014] a travaillé sur les milieux propices au développement des bactéries dans les fissures de mortier (ciment Portland) par une méthode d'injection. Il montre que malgré le pH acide des bactéries il est possible de les faire survivre et même se propager au sein des fissures en les carbonatant (permettant l'atteinte d'un pH de 9 en parois de fissures). Il explique que les bactéries favorisent l'auto-cicatrisation par diverses manières. Tout d'abord par leur métabolisme, les bactéries peuvent utiliser le CO₂ pour produire du carbonate de calcium. Ensuite, elles peuvent former de calcite par les substances qu'elles sécrètent (protéines et enzymes). Enfin, les bactéries en s'adaptant à leur environnement peuvent produire une matrice adhésive appelée biofilm.

I.3.3. Autres techniques

Enfin, [Wu, 2012] a fait état des différentes méthodes qui peuvent être utilisées vis-à-vis de l'auto-cicatrisation. S'il cite les fibres tubulaires, les ajouts expansifs et les additions minérales précédemment développés, il traite aussi de la technique de micro-encapsulation et des matériaux à mémoire de forme. La technique de micro-encapsulation est un processus permettant d'inclure des micro-particules solides ou des gouttes liquides ou de gaz dans une coquille inerte. De l'eau, de la résine epoxy peuvent être encapsulées et insérées dans la matrice. Au moment de la fissuration, la coquille se brise et répand le contenu. Les coquilles peuvent aussi contenir des produits différents qui après rupture vont se mélanger pour former une résine bi-composant. Cependant, l'efficacité de ce système est limitée car la quantité de produit répandu n'est pas forcément très importante. Les

matériaux à mémoire de forme correspondent à des polymères à mémoire de forme. Quand une fissure se forme et passe au travers du polymère, ce dernier s'active par la chaleur et va refermer la fissure en retrouvant sa forme d'origine. Il développe des contraintes de compression dans le matériau.

I.3.4. Paramètres influents sur l'auto-cicatrisation

Tout comme les mécanismes responsables de l'auto-cicatrisation (carbonatation et poursuite de l'hydratation), les conditions avancées pour que le phénomène ait lieu sont nombreuses.

I.3.4.1. Conditions de stockage

I.3.4.1.1. Influence de l'humidité relative

Dans l'ensemble de travaux réalisés ([Granger, 2006], [Schlangen, 2009], [Argouges, 2011]), les recherches s'accordent sur l'influence de l'humidité relative sur la cicatrisation des matériaux cimentaires. Pour [Ter Heide, 2005], [Schlangen, 2009], [Wang, 2014], seul un stockage dans l'eau ou une humidité relative d'au moins 95% permet l'apparition du phénomène. Les mêmes résultats sont constatés par [Granger, 2006] où une éprouvette fissurée et conservée dans l'air ne montre pas de signe de cicatrisation (le même comportement mécanique est observé pour une éprouvette conservée pendant 10 semaines à l'air et une éprouvette conservée pendant 20 semaines, Figure 20). L'interaction de la matrice cimentaire avec l'eau est également observée par [Charron, 2008] où une diminution de la perméabilité est constatée pour un essai de perméabilité à l'eau des bétons fibrés à ultra-haute performance alors qu'elle ne varie pas pour un essai de perméabilité au glycol.

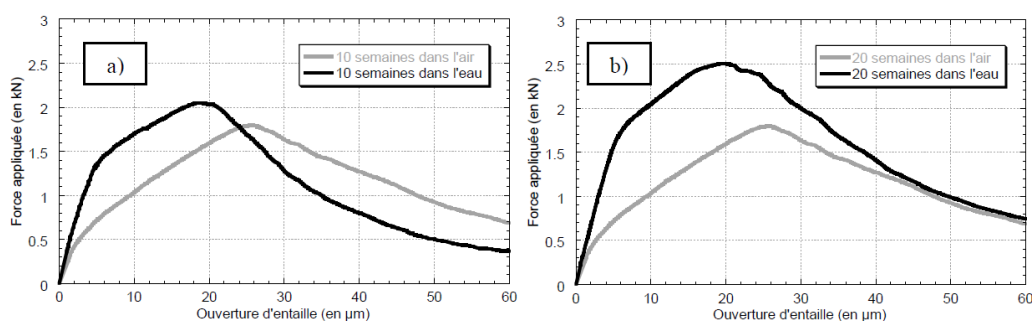


Figure 20. Comportement mécanique des éprouvettes fissurées puis stockées dans l'eau ou dans l'air pendant 10 et 20 semaines ([Granger, 2006])

I.3.4.1.2. Influence d'un stockage sous un écoulement d'eau

[Ranaivomanana, 2010] et [Desmestre, 2012] ont suivi l'auto-cicatrisation par des mesures de perméabilité à l'eau où la cellule de mesure de débit d'eau est fixée sur l'éprouvette en chargement (traction uniaxiale). Le débit d'eau passant au travers de la fissure correspond donc à un écoulement d'eau. Dans les deux études, les mesures sont réalisées pendant 6 jours. [Ranaivomanana, 2010] a appliqué une pression de 250 kPa contre 50 kPa pour [Desmestre, 2012]. Dans les deux cas, une diminution du débit passant au travers de la fissure est observée après la stabilisation de l'ouverture de la fissure. Ainsi, le phénomène d'auto-cicatrisation a lieu même avec de l'eau en écoulement. Ces travaux s'accordent avec [Clear, 1985]. Ce dernier avait réalisé son étude expérimentale en observant

des conduites en béton dans lesquelles de l'eau circulaient et qui présentaient de la cicatrisation malgré l'écoulement.

[Ranaivomanana, 2010] précise qu'une augmentation du débit ($\times 10$) réduit le potentiel de cicatrisation car les produits ont tendance à se lixivier plutôt qu'à précipiter.

1.3.4.1.3. Influence de la composition de l'eau

[Ter Heide, 2005] explique qu'une composition chimique particulière de l'eau de stockage peut être néfaste pour l'auto-cicatrisation car elle peut lixivier les nouveaux produits formés dans la fissure.

[Parks, 2010] a testé de l'eau contenant différentes concentrations de calcium, magnésium, phosphore, silicium, zinc et ce pour des pH variant entre 7 et 9,5. Il montre qu'un pH élevé (9,5) favorise la formation de CaCO_3 mais ces nouveaux produits ne permettent pas des gains de résistances pour le béton. Pour des concentrations élevées en magnésium et en silice dans l'eau, et notamment pour un pH élevé (9,5), de nouveaux produits se forment dans la fissure contenant du magnésium et de la silice. Les éprouvettes conservées dans ces conditions possèdent de meilleures résistances en cisaillement que les autres éprouvettes dont le produit de cicatrisation est uniquement du carbonate de calcium. Cependant, un problème de lixiviation du calcium dans la matrice est observé lorsque que le béton est au contact de ces eaux engendrant la diminution du pH du béton le rendant plus vulnérable à des agressions extérieurs.

[Fagerlund, 2010] et [Jonkers, 2013] ont travaillé sur d'autres types d'eau telles que l'eau de mer et l'eau de saumure. [Fagerlund, 2010] observe une meilleure auto-cicatrisation par immersion permanente sous eau de mer (eau de mer prélevée sur la côte ouest suédoise: 24 g/L de sel, 13 g/L d'ions chlorures). Une faible cicatrisation est observée pour le stockage dans l'eau de saumure (eau prélevée au sud de la mer Baltique : 8 g/L de sel, 4,4 g/L d'ions chlorures). [Jonkers, 2013] montre également une meilleure auto-cicatrisation avec une conservation sous eau de mer artificielle plutôt que sous eau du robinet grâce à la formation de minéraux denses dans la fissure : de la brucite et de la dolomite. Cependant, [Jonkers, 2013] souligne les effets négatifs de la dolomite interne qui a une réaction d'expansion comparable à celle de l'ettringite secondaire.

1.3.4.1.4. Influence d'un stockage cyclique

Certains auteurs ont travaillé sur des conditions de cicatrisation cycliques.

Lors de cycles de mouillage – séchage après fissuration du matériau, [Qian, 2010] observe l'effet bénéfique de ces cycles (3% CO_2 durant 4 semaines) vis-à-vis de la cicatrisation expliqué par la formation de nouveaux produits grâce à l'interaction eau – CO_2 – matrice. [Wang, 2014] obtient également de meilleurs résultats de cicatrisation pour des cycles mouillage – séchage (1h mouillage – 11h séchage durant 4 semaines) que pour des conditions de stockage à 60% et 95% d'humidité relative.

En revanche, pour [Laeur, 1956] et [Fagerlund, 2010] (1 semaine mouillage – 1 semaine séchage durant 25 cycles), les cycles de mouillage – séchage ont un impact négatif sur l'auto-cicatrisation.

D'autres auteurs ont travaillé sur l'impact des cycles de gel – dégel sur l'auto-cicatrisation. [Jacobsen, 1996a] et [Sahmaran, 2013] suivent la norme ASTM C666 (avec des cycles de 5 h à 17,8 °C et 4,4 °C). [Sahmaran, 2013] montre un effet négatif de ces cycles vis-à-vis de l'auto-cicatrisation excepté pour les éprouvettes contenant du laitier. [Jacobsen, 1996a] a travaillé sur l'utilisation des cycles de gel – dégel suivis d'immersion sous eau. Ces conditions semblent présenter un intérêt pour l'auto-cicatrisation mais l'interprétation des résultats est complexe. Le degré d'auto-cicatrisation dépend selon l'auteur de la composition du béton et du degré de détérioration après les cycles de gel – dégel. Cette conclusion a déjà été observée par [Sukhotskaya, 1983] qui avait travaillé sur des cycles de gel - dégel sur mortiers et bétons pour des températures de -17 °C et -50 °C. Il avait notamment remarqué qu'un matériau subissant des cycles de gel - dégel alternés par des stockages sous eau avait une recouvrance de ses propriétés mécaniques (résistance à la compression et module d'Young dynamique) de plus de 90% contre 80% pour les matériaux en cycle de gel – dégel continu.

1.3.4.2. Largeur de la fissure

La largeur de la fissure ainsi que sa stabilité dans le temps sont également des facteurs influents ([Van Breugel, 2009]). Selon [Ter Heide, 2005], une ouverture de fissure trop grande (dépassant 50 μm) ne pourrait se refermer. En effet, le temps de cicatrisation serait trop long et il y aurait une stabilisation de la formation des produits de cicatrisation. Cependant, les essais réalisés par [Schlangen, 2009] montrent une cinétique de cicatrisation quasi-similaire quelque soit la largeur de la fissure. [Reinhardt, 2003] suggère quant à lui qu'une fissure de petite taille se cicatrise plus rapidement qu'une fissure de largeur supérieure. En revanche, [Gagné, 2012] montre une cinétique de cicatrisation plus rapide avec l'augmentation de la taille de la fissure (Figure 21). Pour [Wagner, 1974], même au terme d'un stockage à l'eau de 30 jours, des fissures de 330 μm présentent certes des cristaux mais la fissure reste ouverte. [Neville, 2002] conclut que la littérature ne s'accorde pas sur ce sujet et qu'une fissure de 300 μm peut être prise comme limite où le phénomène peut avoir lieu.

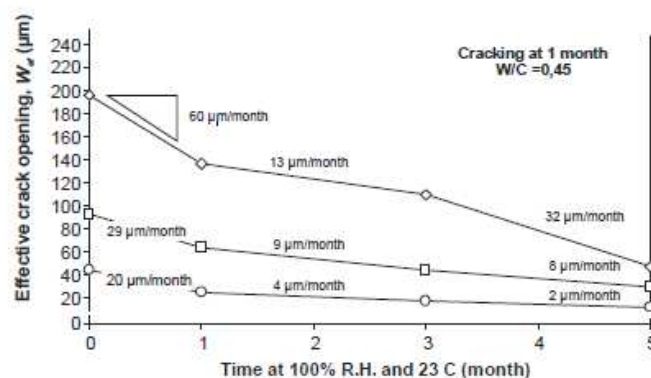


Figure 21. Evolution de la taille de la fissure par mesures optiques [Gagné, 2012]

1.3.4.3. Âge de fissuration

L'âge de la fissure a un impact sur le phénomène d'auto-cicatrisation. Plus celui-ci est tardif et moins les propriétés d'origine sont retrouvées (module d'Young, résistance en flexion etc.) ([Ter Heide, 2005], [Schlangen, 2009]). L'influence de l'âge de fissuration sur la résistance est présentée sur la Figure 22 où la recouvrance des résistances est moins importante avec l'augmentation de l'âge

de la fissuration ([Schlangen, 2009]). [Dhir, 1973] montre que l'ensemble des éprouvettes fissurées à différents temps (7, 28, 60, 120 jours) retrouve un module d'Young et des résistances très proches voire similaires des matériaux avant fissuration. Cependant, le taux de recouvrance est un peu plus faible si le moment de fissuration augmente.

Si l'âge de la fissure a un impact sur la recouvrance des propriétés mécaniques, il semble avoir peu d'influence sur la recouvrance des propriétés de transfert. [Argouges, 2009] montre ainsi qu'une éprouvette fissurée à 1 mois et une éprouvette fissurée à 6 mois présentent des diminutions de débits dans la fissure similaires.

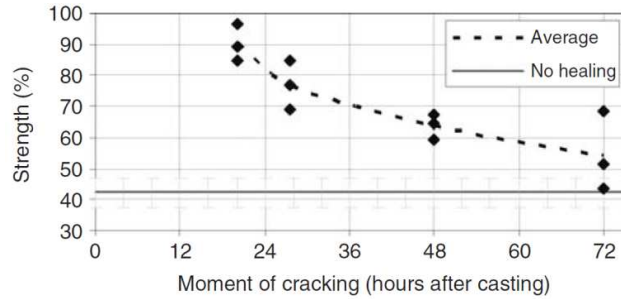


Figure 22. Évolution de la résistance du matériau cicatrisé par rapport au matériau sain en fonction du moment de la fissuration ([Schlangen, 2009])

1.3.4.4. Rapport E/L

[Dhir, 1973], [Argouges, 2011] et [Van Tittelboom, 2012] ont travaillé sur l'influence du E/L sur des éprouvettes de mortier.

[Dhir, 1973] ne trouve pas de grandes différences pour des E/L variant de 0,52 à 0,58. De même, [Argouges, 2011] montre que le changement du rapport E/L (compris entre 0,35 et 0,6) a peu d'influence sur l'auto-cicatrisation. Cependant [Van Tittelboom, 2012] trouve que l'augmentation du rapport E/L (entre 0,4 et 0,5) diminue l'efficacité de l'auto-cicatrisation par poursuite d'hydratation (Figure 23).

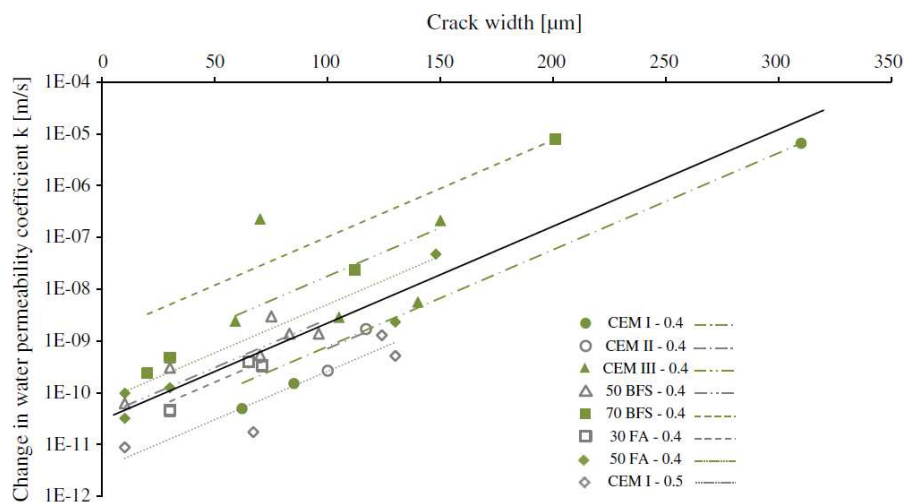


Figure 23. Comparaison de différents ciments avec ajouts minéraux en fonction du coefficient de perméabilité et de l'ouverture de la fissure ([Van Tittelboom, 2012])

[Van Breugel, 2009] explique que de faibles rapports E/L permettent d'avoir une quantité plus importante de particules anhydres dans la matrice au moment de la fissuration. Cela favorise la cicatrisation des fissures par hydratation des particules anhydres du matériau.

1.3.4.5. Application d'une pression lors du stockage

[Ter Heide, 2005] a pris en compte l'application d'une contrainte refermant la fissure pendant la période de cicatrisation. Pour ces essais, elle a fissuré des éprouvettes de béton (ciment Portland) à 1 jour par flexion 3 points (ouverture 50 μm). Les éprouvettes sont conservées sous eau pendant deux semaines. Cette fermeture forcée pendant le stockage améliore la recouvrance des résistances (Figure 24). La valeur de la pression a peu d'influence sur le phénomène, une faible compression suffit à améliorer les résultats.

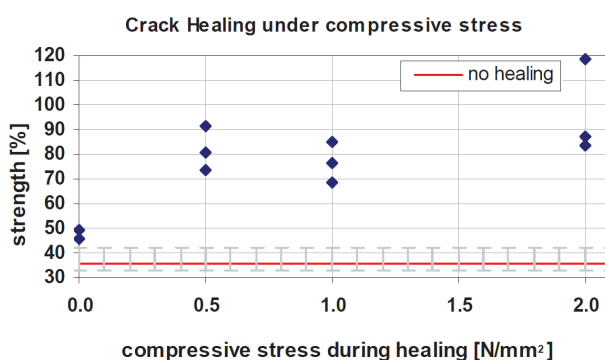


Figure 24. Résistance en flexion en fonction de la pression appliquée pendant la cicatrisation ([Ter Heide, 2005])

1.3.4.6. Température

La première partie de cet état de l'art (I.1.1.3) a montré que l'hydratation des matériaux cimentaires est sensible à la température (réaction thermoactivée). [Reinhardt, 2003] a mesuré le débit d'eau passant au travers d'une fissure à différentes températures. La température de l'eau influençant les résultats de mesures de débit, les mesures après auto-cicatrisation sont regardées par rapport aux mesures initiales. [Reinhardt, 2003] met en avant l'impact bénéfique de l'augmentation de la température sur l'auto-cicatrisation. En effet, pour une épaisseur de fissure donnée, la cicatrisation est plus rapide à 80°C qu'à 50°C (Figure 25).

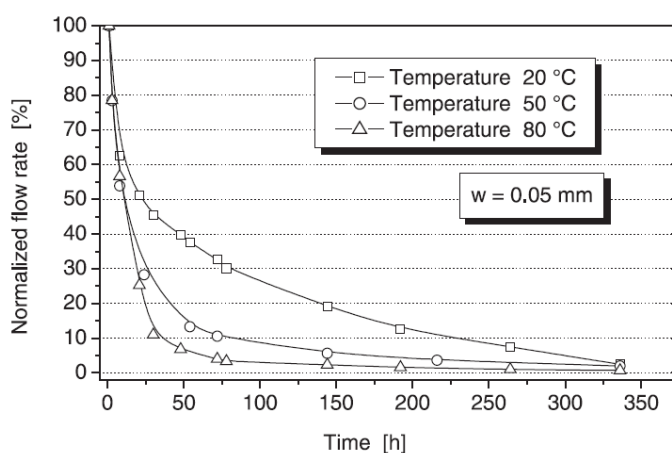


Figure 25. Évolution du débit d'eau en fonction du temps et de la température ([Reinhardt, 2003])

1.3.4.7. Type de matériau

De nombreuses alternatives au ciment Portland (béton fibré, CEMII, CEMIII, *Engineered Cementitious Composites* (ECC), fumée de silice, etc.) ont été utilisées pour étudier leur influence sur l'auto-cicatrisation. Cependant, les ajouts minéraux tels que le laitier de haut-fourneau ou les cendres volantes matériaux couramment utilisés sur sites, n'ont pourtant pas fait l'objet de nombreuses recherches.

1.3.4.7.1. Laitiers de haut-fourneau

Pour [Van Tittelboom, 2012], la présence du laitier de haut-fourneau est positive vis-à-vis de l'auto-cicatrisation. Elle a travaillé sur des mortiers contenant soit du CEMIII/B (entre 66% et 80% de laitier), un mélange de 50% de CEMI et 50% de laitier et un mélange de 70% de CEMI et 30% de laitier, fissurés à 55 jours et stockés sous eau. Aussi bien les essais de perméabilité à l'eau que les mesures optiques témoignent du potentiel d'auto-cicatrisation plus intéressant pour le laitier comparé aux cendres volantes (CEMI+30%CV et CEMI+50%CV) (Figure 23). Ces résultats montrent également que les trois formulations au laitier de haut-fourneau présentent un meilleur comportement vis-à-vis de l'auto-cicatrisation que le CEMI et le CEMII (CEMI + entre 31 et 35% de laitier-CV-calcaire). [Huang, 2014] trouve des résultats similaires. Il a travaillé sur des éprouvettes de CEMI 42,5N et CEMIII/B fissurées à 28 jours (ouverture 10 μm) mises au contact d'eau saturée en portlandite afin d'activer l'hydratation des grains de laitier anhydres. [Huang, 2013] et [Huang, 2014] observent qu'une fraction de 55% de fissure est comblée après 200h de stockage dans l'eau pour le CEMIII/B contre environ 30% pour le CEMI (Figure 26).

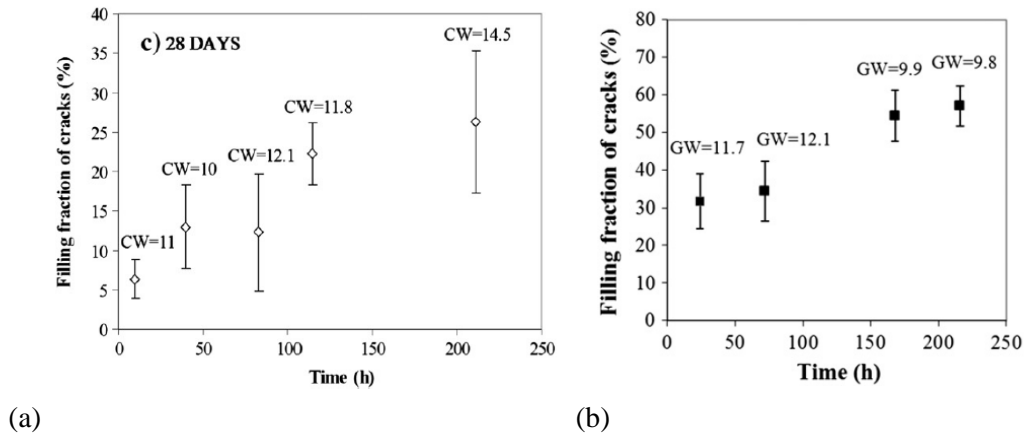


Figure 26. Fraction de fissure comblée en fonction du temps de stockage en conditions d'auto-cicatrisation : (a) CEMI 42,5N [Huang, 2013]; (b) CEMIII/B (CW et GW = ouverture de la fissure) [Huang, 2014]

À l'opposé de [Van Tittelboom, 2012] et [Huang, 2014], les ciments composés type CEMIII/B utilisés par [Ter Heide, 2005] et [Schlangen, 2009] montrent des gains de résistances plus faibles comparés au CEMI après auto-cicatrisation (Figure 27). [Ter Heide, 2005] souligne que le CEMIII/B contient autant de produits cicatrisés à l'intérieur des fissures malgré son degré d'hydratation plus faible.

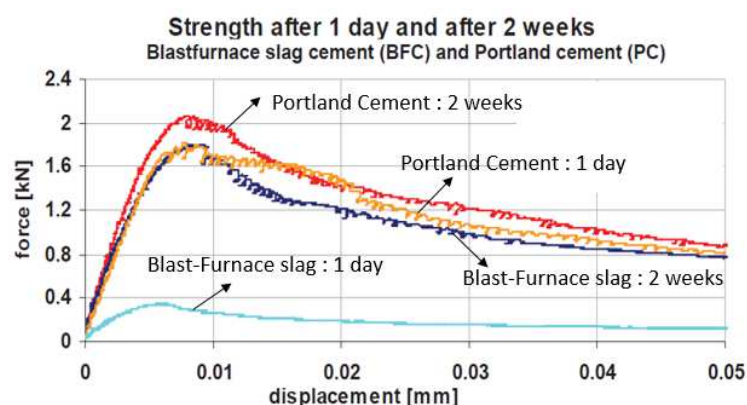


Figure 27. Résistances en flexion en fonction du déplacement pour ciment Portland et ciment au laitier ([Ter Heide, 2005])

De même, pour [Sahmaran, 2013], des ECC à base de ciment et d'additions (laitier, cendres volantes ou fumée de silice) ont été réalisés. Les éprouvettes sont fissurées à 60 jours par fendage puis stockées dans l'eau pendant 30 et 60 jours. Le suivi de l'auto-cicatrisation se fait par microscopie optique et par mesures de diffusion aux chlorures. Les observations au microscope optique montrent une plus grande cinétique d'auto-cicatrisation pour les formulations au laitier. Mais les mesures de diffusion aux chlorures témoignent d'un meilleur potentiel de cicatrisation pour les cendres volantes comparativement au laitier (Figure 28).

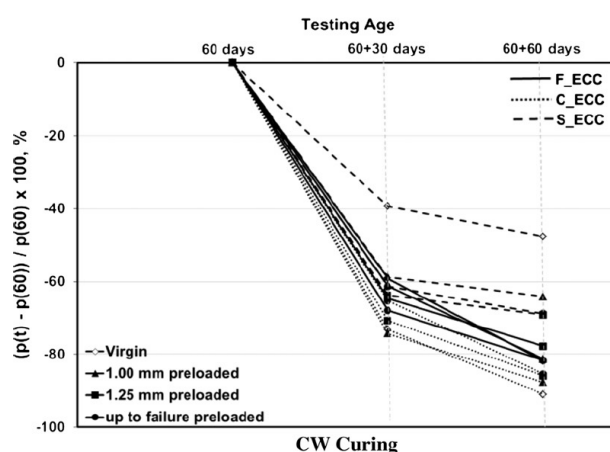


Figure 28. Variations des diffusions en ions chlorures (en %) pour les formulations avec cendres volantes de classe F (F_ECC) et de classe C (C_ECC) et le laitier (S_ECC) ($p(t)$: diffusion mesurée à l'instant t , $p(60)$: diffusion aux chlorures de référence mesurée à 60 jours, le jour de la fissuration [Sahmaran, 2013])

Enfin, [Qian, 2009] a travaillé sur des pâtes de ciment contenant du CEMI 42,5 N et des ajouts de laitier de haut-fourneau (55% de laitier) pour différents rapports E/L (0,45 ; 0,50 ; 0,60) ou de cendres volantes (55% cendres volantes, E/L : 0,31). Les formulations contiennent également des fines calcaires et des fibres de polyvinyles (PVA) utilisés pour les ECC. Les éprouvettes sont fissurées à 28 jours par flexion quatre points puis stockées sous eau (pendant 28 jours). La raideur après cicatrisation reste inférieure aux éprouvettes non fissurées et les résistances en flexion sont un peu plus faibles pour les éprouvettes avec laitier que celles contenant des cendres volantes (Figure 29). [Qian, 2009] trouve également des recouvrances en résistance plus faibles pour les formulations avec laitier qu'avec cendres volantes.

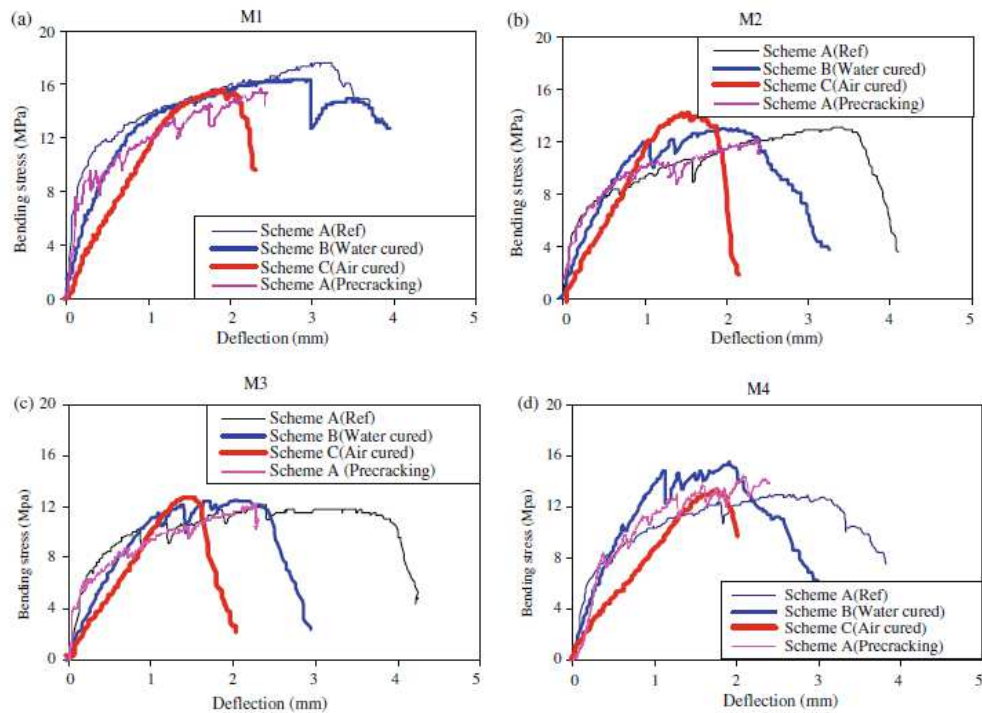


Figure 29. Raideur en flexion obtenues après 28 jours en conditions de cicatrisation (M1 :CEMI+cendres volantes ; M2-M4 :CEMI+laitier avec différentes quantités de fines calcaire) [Qian, 2009]

1.3.4.7.2. Cendres volantes

Comme présenté précédemment, pour [Sahmaran 2013], les cendres volantes ont un meilleur comportement vis-à-vis de l'auto-cicatrisation que les laitiers (Figure 28). De même, [Qian, 2009] observe un potentiel de cicatrisation pour les cendres volantes plus intéressant comparé aux formulations contenant du laitier. Ces résultats sont observés aussi pour les recouvrances en déformation, en raideur et en résistance (Figure 29). En revanche pour [Van Tittelboom, 2012], le laitier de haut-fourneau a un meilleur potentiel d'auto-cicatrisation comparé aux cendres volantes (30% et 50% de substitution massique) (Figure 23).

[Termkhajornkit, 2009] a réalisé plusieurs pâtes de ciment contenant 0%, 15%, 25%, 50% de cendres volantes. Dans son étude, [Termkhajornkit, 2009] a quantifié le potentiel d'auto-cicatrisation de chaque matériau en évaluant la quantité de particules cimentaires pouvant s'hydrater après 28 jours dans la matrice. L'objectif étant de comprendre les possibilités de cicatrisation des bétons fissurant par retrait de dessiccation après 28 jours. Il montre qu'après 28 jours, la quantité de C-S-H formés est croissante avec l'augmentation de la quantité de cendres volantes dans la matrice (Figure 30). Ces résultats sont expliqués par l'hydratation des cendres volantes possible grâce à l'espace disponible dans la fissure (s'il n'y a pas suffisamment d'espaces pour que les hydrates se développent le phénomène s'arrête) et par la disponibilité de la portlandite pour assurer la réaction pouzzolanique des cendres volantes (assurant la formation de C-S-H en tant que produits de cicatrisation).

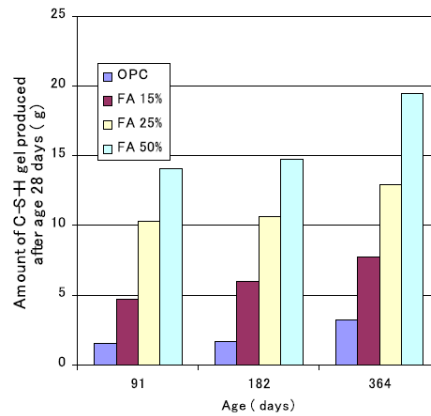


Figure 30. Quantité de C-S-H formés dans les différentes formulations après 28 jours [Termkhajornkit, 2009]

1.3.4.7.3. Fumée de silice

[Jacobsen, 1995] a étudié des bétons contenant du CEMI et du CEMI avec 5% de fumée de silice. Après deux mois de cure dans l'eau, les éprouvettes sont exposées à des cycles gel – dégel dans l'eau, puis conservées à nouveau dans l'eau pendant trois mois. Il observe, par images d'électrons secondaires, une formation moins importante de produits de cicatrisation pour les bétons avec fumée de silice. Ces résultats sont expliqués par les auteurs par la consommation de la portlandite pour activer l'hydratation de la fumée de silice (hydratation par réaction pouzzolanique) qui ne contribue pas alors à la formation de calcite par carbonatation. Cependant, l'auteur précise que cette conclusion ne peut pas expliquer complètement les résultats. Les différences d'endommagement observées avec les cycles de gel – dégel rend la comparaison entre les deux formulations difficile.

[Fukuda, 2012] a travaillé sur du béton à haute résistance et très faible perméabilité (additions minérales : fumée de silice, fillers). Il a suivi le phénomène d'auto-cicatrisation par tomographie à rayons X. Les éprouvettes cylindriques sont fissurées par fendage (0,1 mm) puis stockées dans de l'eau salée et suivies après 1, 3 et 7 semaines de stockage. L'auteur observe, à l'opposé de [Jacobsen, 1995], une augmentation rapide de précipités formés dans la fissure. La cinétique de précipitation atteint son maximum après 3 semaines de stockage, ensuite la cinétique est plus faible.

1.3.4.7.4. Les autres matériaux cimentaires

D'autres ciments ont fait l'objet d'études sur l'auto-cicatrisation telle que les bétons fibrés, les ECC, les ciments avec agents expansifs.

Plusieurs auteurs ont étudié la cicatrisation des bétons fibrés et des bétons fibrés à ultra hautes performances (BFUHP). Ces bétons présentent des résistances mécaniques importantes, développent une fissuration multiple plus fine et ont un comportement moins fragile que le béton ordinaire (BO). [Pimienta, 2005] a étudié l'auto-cicatrisation de BFULHP contenant des fibres métalliques ou des fibres organiques. Les poutres en béton entaillées sont fissurées par flexion 4 points et conservées dans différents milieux (23 °C + 50% H.R. ; eau chaude 60 °C ; cycle séchage - mouillage selon EN-

494 ; eau + 10% NaCl). Le rechargement des poutres après stockage montre une reprise de la raideur initiale après cicatrisation excepté pour l'éprouvette stockée à l'air pour les fibres organiques. Les mesures de fréquences de résonance (bétons avec fibres métalliques) pendant les 60 jours de stockage montrent une stabilisation graduelle de ce paramètre. Cette donnée étant corrélée au module dynamique, un gain du module est observé après auto-cicatrisation. Les éprouvettes avec des fissures de 300 μm montrent des gains de fréquences de résonance plus importants par rapport aux fissures de 100 μm . Une fissure de plus grande taille engendre un plus grand nombre de microfissuration autour de la fissure où l'eau peut entrer. L'auteur explique que les BFUHP possèdent une grande quantité de grains de ciment anhydres (lié au faible E/L) dans leur matrice justifiant son bon potentiel d'auto-cicatrisation.

De son côté, [Demestre, 2012] a travaillé sur des bétons renforcés de fibres (FRC). Les éprouvettes sont fissurées par traction uniaxiale. Une cellule de perméabilité est placée sur le banc de chargement et le débit d'eau passe au travers de la fissure (delta de pression entre entrée et sortie : 50 kPa) pendant 6 jours (l'éprouvette reste sous chargement constant, 250 MPa). L'ouverture de la fissure est mesurée par un capteur LVDT. Au début du chargement constant, une augmentation de la taille de la fissure est observée avant stabilisation. Le béton de référence et le béton FRC montrent une chute rapide de la perméabilité les vingt-quatre premières heures. Ensuite, la perméabilité continue de décroître mais plus lentement. La perméabilité initiale du FRC est plus faible que celle du BO. La diminution de la perméabilité relative est plus importante pour le béton fibré. De plus, des essais avec un palier constant de 150 MPa pour le BO et 350 MPa pour le FRC montrent qu'après l'atteinte de ces paliers (et la mesure de la perméabilité au palier), la charge à apporter pour retrouver cette perméabilité initiale est de 20-35 MPa pour le BO et 40-60 MPa pour le FRC. Le meilleur comportement vis-à-vis de l'auto-cicatrisation observé pour le FRC est associé à son faible E/L et à la présence des fibres. Dans le cas d'un FRC, la fissuration est plus fine et plus répartie expliquant donc leur meilleur comportement vis-à-vis de l'auto-cicatrisation. [Desmestre, 2012] précise que les essais ont été réalisés sur des bétons matures (degré d'hydratation avancé) et que dans le cas d'essais de perméabilité à l'eau, la taille de la fissure joue un rôle prépondérant sur les mesures observées.

D'autres auteurs ont travaillé sur les ciments Portland à faible dégagement de chaleur et sur l'ajout d'agents expansifs. [Yamada, 2007] a étudié des bétons avec ciment ordinaire et ciment Portland à faible dégagement de chaleur, l'addition d'agents expansifs ($\text{Ca}(\text{OH})_2$ et des sulfo-aluminate de calcium) et l'ajout d'éléments cristallins (bicarbonate de soude, calcite). La fissuration est réalisée à 14 jours pour une taille d'environ 300 μm . Les essais de perméabilité à l'eau montrent une cicatrisation dans l'ensemble des formulations mais la cicatrisation n'est jamais complète. La cicatrisation observée provient de la formation de calcite dans la fissure et non pas à la présence des agents expansifs. Dans la continuité de cette étude, [Hosoda, 2008] a travaillé sur des bétons similaires. La fissure est créée par traction directe à 7 jours. Après fissuration, les éprouvettes sont stockées pendant 28 jours, soient avec un débit d'eau passant au travers de la fissure (l'éprouvette reste dans la cellule de perméabilité à l'eau), soient stockées sous eau. L'auteur observe un comportement plus intéressant du ciment ordinaire avec agents expansifs que le ciment Portland à faible dégagement de chaleur avec agents expansifs. [Hosoda, 2008] explique ces résultats par un pH d'eau plus élevé pour les ciments Portland à faible dégagement de chaleur qui ne favorise pas la formation de calcite dans la fissure. Pourtant, le diagramme d'équilibre du dioxyde de carbone

(Figure 18) montre qu'un pH élevé (proche de 12) est favorable à la présence d'ions carbonates dans l'eau et donc favorable à la formation de calcite (Éq. 12).

[Ahn, 2010] a poursuivi les travaux de [Kishi, 2007] et de [Hosoda, 2008] en travaillant sur du ciment Portland avec différents agents expansifs (anhydrite, chaux libre, haupyne), ou l'ajout de géomatériaux (montmorillonite, feldspath, quartz) ou des agents chimiques (différents types de carbonate). Des superplastifiants sont également utilisés. Les fissures sont créées après 120 jours de cure sous eau et mesurent entre 0,1 et 0,3 mm. Puis une nouvelle cure sous eau de 200 jours est appliquée. L'auto-cicatrisation est suivie par perméabilité à l'eau. Les résultats montrent qu'après 28 jours de cure, les fissures de 0,2 mm sont cicatrisées pour les bétons avec géomatériaux. Quelques fissures restent visibles après 200 jours. La formation de produits de cicatrisation est favorisée par la présence d'hydroxyde de calcium qui active les géomatériaux pour former des aluminosilicates de calcium amorphe. Les bétons avec géo-matériaux améliorés avec des agents chimiques montrent des produits de réhydratation stables chimiquement avec des cinétiques de cicatrisation plus rapides. Les produits formés dans ce cas sont plutôt fibreux.

Dans l'optique de travailler sur des ECC écologiques, [Qian, 2010] a étudié du CEMI 42,5 avec de la poudre de calcaire, du laitier auxquels sont ajoutés différents pourcentages de nano-argiles. Les éprouvettes sont fissurées par flexion 4 points à 14, 28 ou 56 jours puis stockées à l'air, sous eau, sous cycle de mouillage - séchage ou à 3% de CO₂. Les résultats montrent que quelques soient les conditions de stockage, la raideur est retrouvée et dépasse même parfois la raideur initiale (surtout pour la cure à l'eau). La présence de nano-argiles est bénéfique pour l'auto-cicatrisation car ils sont une source d'apport d'eau interne au matériau.

[Van Tittelboom, 2015] a travaillé sur l'ajout d'agents expansifs dans la matrice au moyen d'un réseau de tubes. La méthode consiste à intégrer à la matrice cimentaire des tubes en verre ou en céramique remplis à moitié d'un pré-polymère de polyuréthane et de l'autre moitié d'un accélérateur de prise avec de l'eau. Au moment de la fissuration, la fissure qui traverse le tube va répandre les agents cicatrisants dans la fissure et la colmater. Les techniques pour incorporer ces tubes dans la matrice sont nombreuses. Il est possible de fixer les tubes aux armatures, d'enrober préalablement les tubes de corde ou de pâte de ciment pour les intégrer au béton lors de sa fabrication. Les résultats obtenus dépendent de la technique choisie. L'utilisation de longs tubes plutôt que courts semble néfaste pour la cicatrisation car les produits cicatrisants ne s'écoulent pas dans la fissure.

I.3.5. Évolution des propriétés

Afin d'étudier le phénomène d'auto-cicatrisation, de nouveaux bancs d'essais ont été développés. Chaque laboratoire a mis en place ses propres dispositifs en fonction des recherches effectuées. Certains ont adapté des essais existants pour le suivi de la cicatrisation ([Schlangen, 2009]), d'autres ont créé de nouveaux dispositifs ([Ismail, 2006]). Les techniques utilisées pour fissurer les échantillons et pour suivre l'auto-cicatrisation sont donc très différentes suivant les auteurs. Un résumé de ces méthodes est donné dans le Tableau 7. La Figure 31 et le Tableau 8 se focalisent sur les techniques de suivi, leurs fréquences d'utilisation dans la littérature ainsi que leurs avantages et leurs inconvénients. Les techniques les plus souvent utilisées dans la littérature sont le suivi de la

mesure de la résistance en flexion, de la raideur et du module d'Young, la mesure de la perméabilité à l'eau et la microscopie optique.

Tableau 7. Résumé des méthodes utilisées pour fissurer les éprouvettes et suivre l'auto-cicatrisation

	Type de fissuration	Méthode de suivi
[Dhir, 1973]	Mécanique	Mesures de modules d'Young et de résistances
[Clear, 1985]	Retrait (canalisations en béton, in situ)	Perméabilité à l'eau
[Jacobsen, 1995]	Mécanique (essai de compression)	MEB
[Edvardsen, 1999]	Mécanique	MEB, Perméabilité à l'eau
[Ismail, 2006]	Cœurs expansifs	Microscope optique, Perméabilité à l'air, MEB
[Granger, 2007]	Mécanique (flexion 3 points)	Mesures de raideur, de résistances, mesures ultrasonores
[Ter Heide, 2005]	Mécanique (flexion 3 points)	Mesures de raideur et de résistances
[Argouges, 2010]	Cœurs expansifs	Microscope optique, Perméabilité à l'air, MEB
[Van Tittelboom, 2011]	Mécanique (fendage, flexion 3 points)	Perméabilité à l'eau
[Sahmaran, 2013]	Mécanique (flexion 4 points)	Microscopie optique, MEB, perméabilité à l'eau, diffusion chlorures
[Fukuda, 2012]	Mécanique (fendage)	Tomographie à rayons X
[Fan, 2013]	Mécanique (flexion 4 points)	Tomographie à rayons X

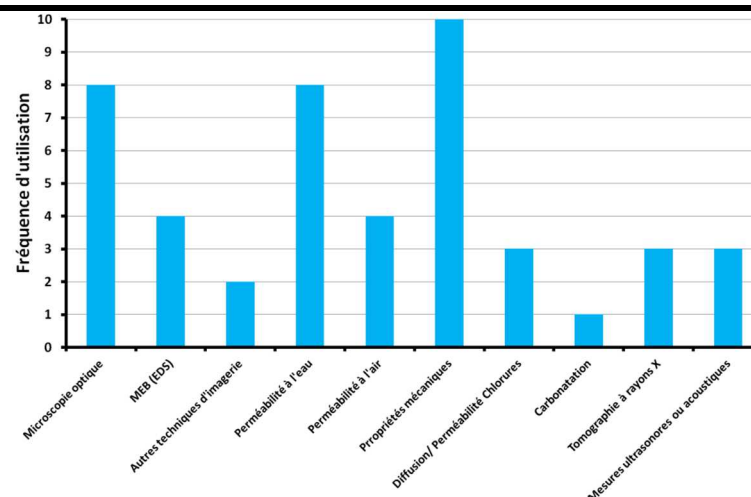


Figure 31. Techniques utilisées et nombre d'apparition dans la littérature pour suivre l'auto-cicatrisation¹

¹[Laeur, 1956], [Dhir, 1973], [Sukhotskaya, 1983], [Clear, 1985], [Jacobsen, 1995], [Jacobsen, 1996a], [Jacobsen, 1996b], [Hearn, 1998], [Edvardsen, 1999], [Reinhardt, 2003], [Pimienta, 2005], [TerHeide, 2005],

Tableau 8. Avantages et Inconvénients des différentes techniques¹

	Avantages	Inconvénients
Microscopie optique	Facile d'utilisation, non destructif	Précision, données locales (surface)
MEB (EDS)	Précision, résolution	Préparation des échantillons, données locales
Perméabilité à l'eau	Données globales, informations sur la durabilité	Lixiviation des produits ?
Perméabilité à l'air	Données globales, non destructif, informations sur la durabilité	Pré-séchage des échantillons
Propriétés mécaniques	Données globales, informations mécaniques	Destructif
Diffusion des chlorures	Données globales, informations sur la durabilité	Destructif
Carbonatation	Données globales, informations sur la durabilité	Destructif
Tomographie à rayons X	Données globales (cœur de l'échantillon), non destructif	Taille des éprouvettes pour l'obtention d'une résolution optimale
Mesures ultrasonores ou acoustiques	Données globales, non destructif	Traitement des données

Suivant la méthode de suivi choisie, la ou les propriétés étudiées et quantifiées diffèrent grandement. Si l'information recueillie est une mesure de largeur de fissure (microscopie optique, MEB), la quantification de l'auto-cicatrisation est surfacique. Si le débit de fuite est mesuré au moyen d'un essai de perméabilité à l'air ou à l'eau, les données mesurées traitent la fissure de manière globale (informations sur l'ensemble de la fissure et non pas uniquement en surface). Les suivis par mesures des propriétés mécaniques, mesures ultrasonores et tomographie à rayons X étudient également le phénomène de façon globale. Les résultats obtenus suivant ces techniques sont détaillés ci-dessous :

1.3.5.1. Cinétique d'auto-cicatrisation

Dans l'ensemble de la littérature, les auteurs ([Hearn, 1998], [Argouges, 2009], [Desmettre, 2012]) s'accordent sur la double cinétique du phénomène d'auto-cicatrisation. Ce comportement s'explique par une formation rapide des produits de cicatrisation dans la fissure quand les bonnes conditions sont réunies (eau au contact de grains anhydres, eau + CO₂ au contact de portlandite). Les nouveaux produits formés sur les parois de la fissure couvrent les réactants disponibles dans la matrice. Pour continuer la formation de produits de cicatrisation, les ions en solution doivent diffuser

[Granger, 2006], [Ismail, 2006], [Hosoda, 2007], [Kishi, 2007], [Yamada, 2007], [Joseph, 2009], [Qian, 2009], [Termkhajornkit, 2009], [Ahn, 2010], [Fagerlund, 2010], [Parks, 2010], [Ranaivomanana, 2010], [Van Tittelboom, 2010], [Gagné, 2011], [Van Tittelboom, 2011], [Charron, 2012], [Fukuda, 2012], [Fan, 2013], [Van Tittelboom, 2012], [Jonkers, 2013], [Sahmaran, 2013], [Ducasse-Lapeyresse, 2014], [Wang, 2014], [Van Tittelboom, 2015]

au travers de la nouvelle couche pour atteindre les réactants. La mise en place de ces phénomènes de diffusion entraîne un ralentissement de la formation des produits de cicatrisation. [Hearn, 1998], [Argouges, 2009], [Desmettre, 2012] et [Sahmaran, 2013]. Pour toutes les techniques utilisées pour suivre l'auto-cicatrisation (Tableau 7), ce comportement est observé indiquant une caractéristique intrinsèque au phénomène.

Le moment de changement de cinétique est difficile à définir car il dépend des techniques utilisées par chaque auteur. En effet, [Argouges, 2010] qui a travaillé à l'échelle mensuelle (suivi de cicatrisation après 1 et 3 mois en conditions de cure) observe un changement de pente à 1 mois. [Van Tittelboom, 2012] a travaillé sur des mesures de perméabilité à l'eau et observe un changement de cinétique après 4 jours. [Desmettre, 2012] a mis en place l'éprouvette fissurée dans une cellule de perméabilité où l'eau s'écoule en continu pendant 6 jours, il observe un changement de cinétique à environ 24 h (Figure 32).

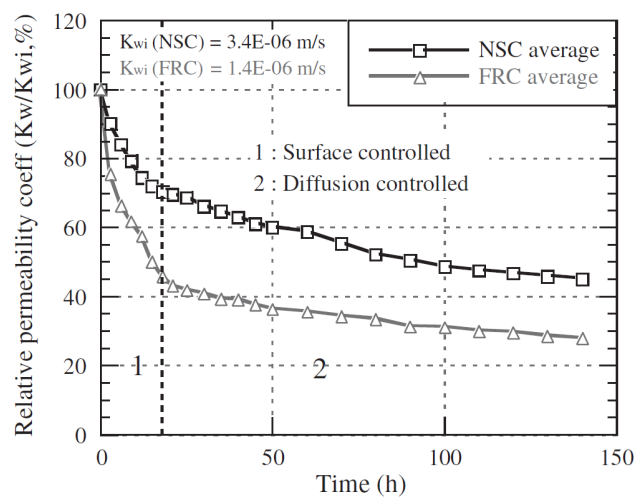


Figure 32. Présentation de la double cinétique du phénomène d'auto-cicatrisation (NSC : Normal Strenght Concrete ; FRC : Fiber Reinforced Concrete [Desmettre, 2012])

1.3.5.2. Résistances

Les travaux de [Schlangen, 2009] ont porté sur la recouvrance de la résistance en flexion pour une fissuration à différents âges et un stockage à l'eau avec ou sans confinement pendant deux semaines. Il est remarqué une diminution de la recouvrance en résistance avec l'augmentation de l'âge de fissuration. Une éprouvette fissurée à 17 h retrouve une résistance presque égale à l'éprouvette saine au même âge. En revanche, pour une fissure à 72 h la résistance atteinte après cicatrisation est seulement égale à 50% de l'éprouvette saine. Les éprouvettes qui n'ont pas subi de confinement pendant la cicatrisation présentent des recouvrances en résistances de seulement 50% par rapport au matériau sain. L'application d'une pression permet d'atteindre jusqu'à 90% de recouvrance.

[Dhir, 1973] trouve des recouvrances plus intéressantes. Il a suivi l'auto-cicatrisation d'éprouvettes fissurées à 7 jours pour différents E/L. Toutes les éprouvettes fissurées-cicatrisées ont des résistances proches des éprouvettes saines après 28 jours de conservation sous eau. Douze éprouvettes sur vingt-neuf présentent même des résistances supérieures après 60 et 120 jours de stockage (Figure 33).

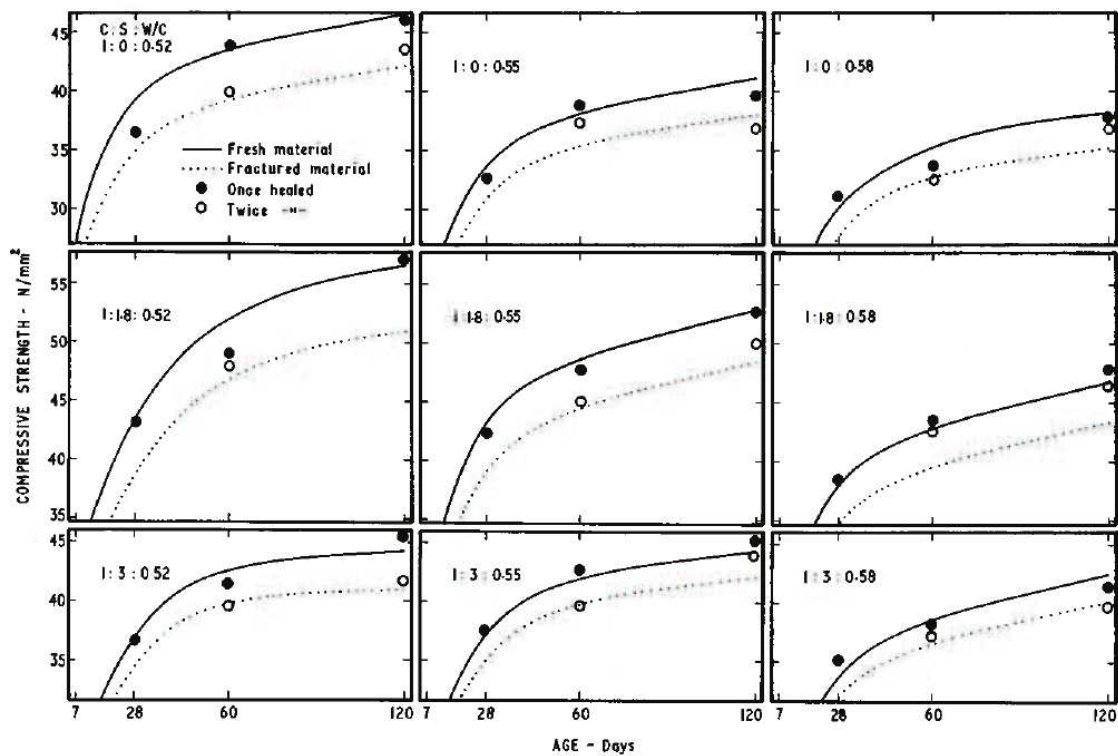


Figure 33. Résistance à la compression en fonction du temps (trait noir continu : matériau sain ; trait pointillé : matériau fissuré ; point noir rempli : matériau fissuré-cicatrisé ; point non rempli : matériau refissuré-recicatrisé) ([Dhir, 1973])

1.3.5.3. Raideur

Les travaux réalisés sur la reprise de la raideur montrent une bonne recouvrance de la raideur pour les matériaux cicatrisés.

Dans ses travaux, [Dhir, 1973] trouve une bonne recouvrance du module tangent (Figure 34). On remarque que le moment de fissuration a un impact important sur ces valeurs, pour une fissuration à 60 jours, le module des éprouvettes cicatrisées dépasse légèrement celui des matériaux sains, ce qui n'est plus le cas pour une fissuration à 120 jours.

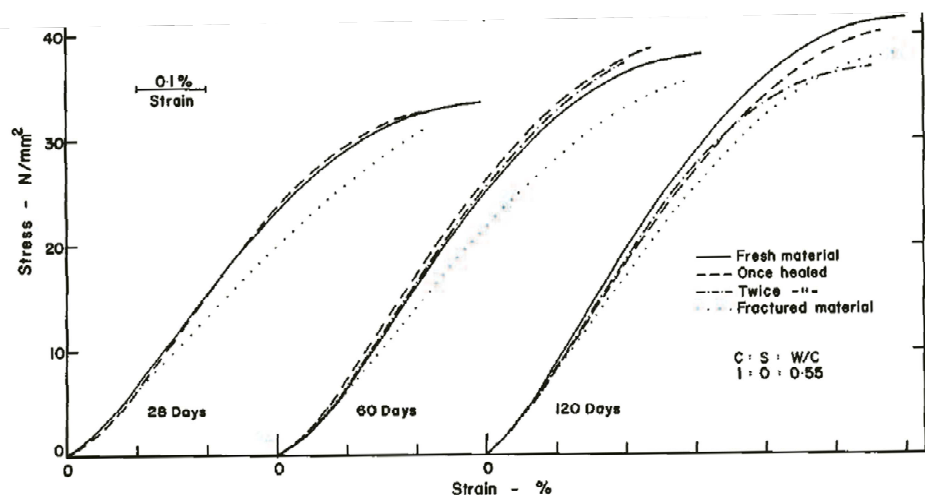


Figure 34. Relation contrainte-déformation pour les éprouvettes saines, cicatrisées, fissurées et recicatrisées ([Dhir, 1973])

[Granger, 2007] trouve des résultats similaires. Il montre une évolution de la recouvrance de la raideur avec l'augmentation du temps de stockage dans l'eau (Figure 35). Après 7 semaines de stockage, la raideur atteinte est presque égale à la raideur du matériau sain (près de 90% de recouvrance). Les valeurs restent cependant toujours inférieures à la raideur de référence exceptée pour une éprouvette après 20 semaines de cure.

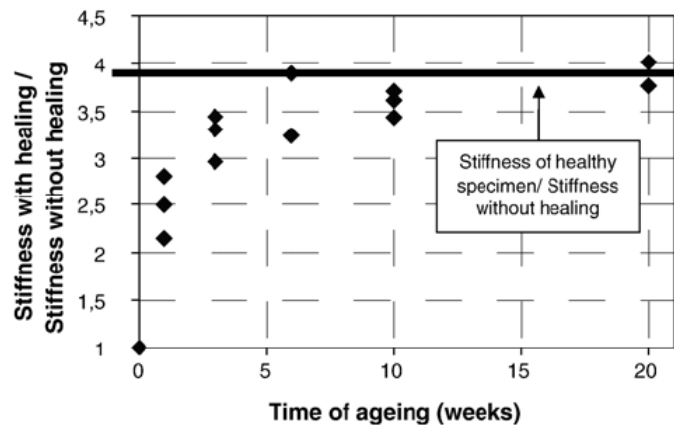


Figure 35. Évolution du rapport raideur après cicatrisation sur raideur après fissuration en fonction du temps ([Granger, 2007])

1.3.5.4. Propriétés de transfert

Dans la littérature, certains auteurs ont choisi de suivre l'auto-cicatrisation par perméabilité à l'eau ou perméabilité à l'air. Si ces deux méthodes donnent des résultats différents, elles fournissent toutes les deux une information globale sur l'évolution de l'auto-cicatrisation. Ces deux techniques renseignent sur les propriétés de transfert du matériau fissuré et donc sur sa durabilité.

[Clear, 1985] présente une diminution importante des débits d'eau passant aux travers des fissures comprises entre 0,1 et 0,3 mm malgré la variabilité de l'eau (eau douce ou dure) (Figure 36). Les débits diminuent entre 70% et 99% pour des temps de stockage s'étalant entre 20 et 180 heures. [Van Tittelboom, 2012] a également testé l'évolution de la perméabilité à l'eau du matériau dans le temps. [Van Tittelboom, 2012] observe des réductions importantes de la perméabilité à l'eau en fonction du temps quelques soient les matériaux testés (CEMI, CEMII, CEMIII, CEMI+laitier, CEMI+cendres volantes) (Figure 23).

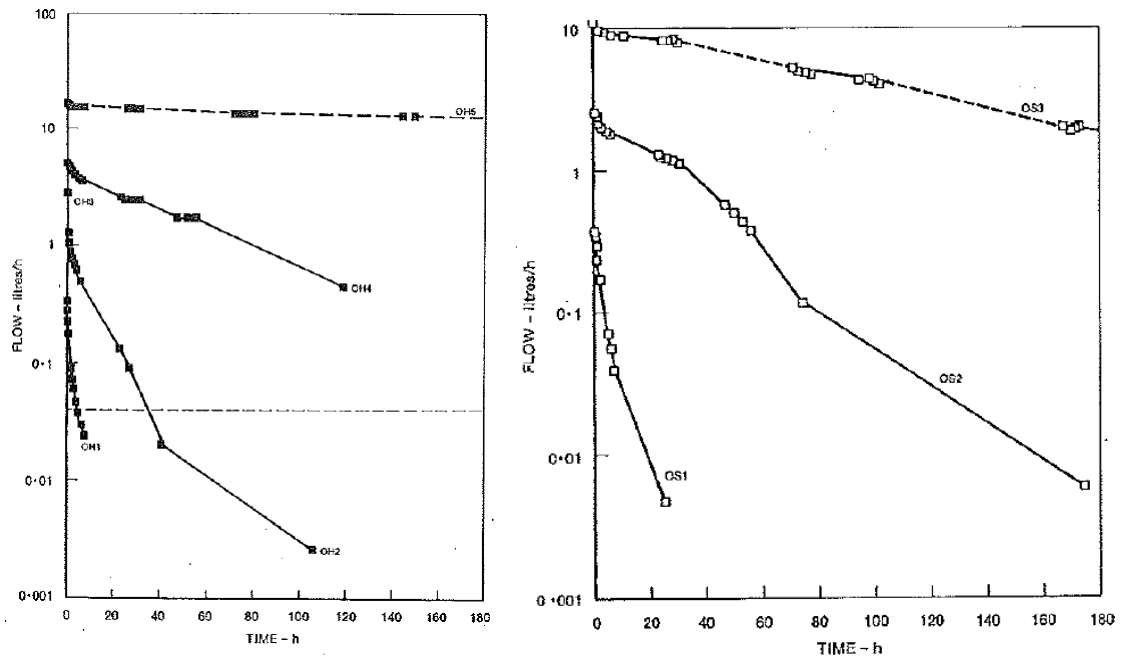


Figure 36. Évolution du débit d'eau au travers de la fissure en fonction du temps pour une eau dure (OH) et une eau douce (OS) pour des bétons à base de ciment Portland (n° 1 à 5 indiquent le numéro de l'essai avec un changement de taille de la fissure dans un ordre croissant)([Clear, 1985])

[Gagné, 2012] présente des résultats similaires pour des mesures de perméabilité à l'air avec parfois l'atteinte d'un débit nul. L'auteur a notamment mis en avant une relation entre le débit d'air et la largeur de la fissure au cube, présentée auparavant par [Reinhardt, 2003] ($Q = f(w^3)$, écoulement de Poiseuille). [Ducasse-Lapeyrusse, 2014] s'accorde avec les résultats de [Gagné, 2012] pour les diminutions des perméabilités à l'air. Cependant il propose une relation débit d'air - largeur de fissure quadratique (Figure 37).

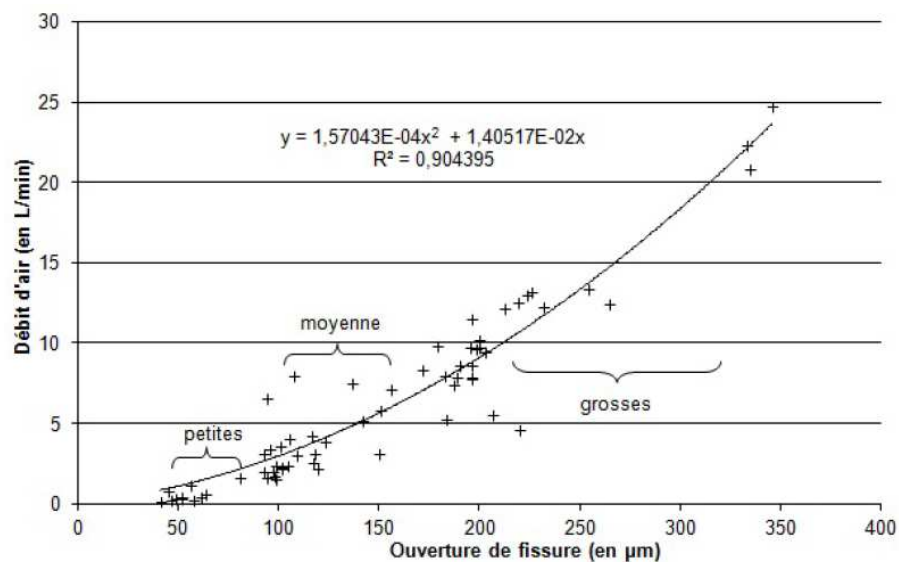


Figure 37. Relation débit d'air en fonction de l'ouverture de la fissure ([Ducasse-Lapeyrusse, 2014])

1.3.5.5. Produits de cicatrisation

De nombreux auteurs observent la formation de cristaux blancs dans la fissure par MEB au microscope optique. Il s'agit de cristaux de carbonate de calcium ([Clear, 1985]). Comme expliqué en partie III.1, les espèces formées vont dépendre du mécanisme d'auto-cicatrisation (hydratation ou carbonatation).

Les observations au MEB menées par [Ismail, 2006] montrent que les produits d'auto-cicatrisation sont principalement constitués de cristaux de calcite (carbonatation) (Figure 38). Les mêmes résultats sont obtenus par [Argouges, 2009] où le carbonate de calcium est le produit prédominant à l'intérieur des fissures cicatrisées complété par des hydrates secondaires (C-S-H fibreux, ettringite, portlandite) (Figure 39).

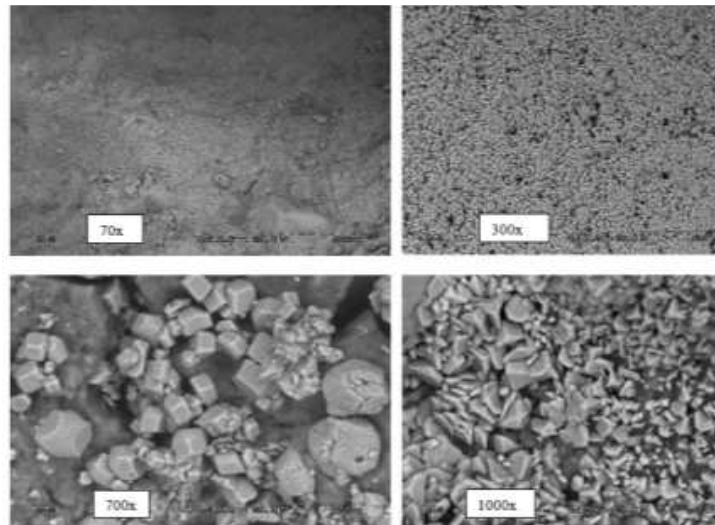


Figure 38. Observations au MEB d'une fissure de 78 μm remplie de calcite après auto-cicatrisation ([Ismail, 2006])



Figure 39. Observations au MEB de la fissure (64 μm) placée en chambre humide pendant 1 et 3 mois ([Argouges, 2009])

Pour [Granger, 2006], les analyses par spectrométrie à sélection d'énergie ont mis en avant un C-S-H moins dense que les C-S-H issus de l'hydratation primaire mais également la présence de cristaux cubiques (peut-être des cristaux de silice) (Figure 40). Cette densité plus faible des C-S-H justifierait la non-recouvrance des propriétés mécaniques initiales (parties III.3.2 et III.3.3). [Jacobsen, 1995] observe également des produits de cicatrisation moins denses avec des pics dominants d'oxygène, de silice et de calcium sur les spectres EDS, des hydroxydes de calcium sont également observés.

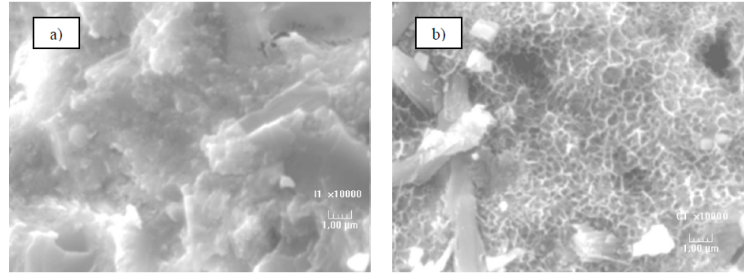


Figure 40. Fractographies des éprouvettes non fissurées (a) et cicatrisées (b) ([Granger, 2006])

Pour [Sahmaran, 2013], les analyses DRX montrent que les produits formés dépendent des ouvertures de fissures, pour des ouvertures de 50 µm, des C-S-H et du carbonate de calcium sont visibles alors que pour des ouvertures de 100 µm, seul le carbonate de calcium est observé.

[Ter Heide, 2005] observe des aiguilles d'ettringite à l'intérieur des fissures cicatrisées.

Enfin, suivant les matériaux utilisés présentés précédemment (III.2.7.4), les produits formés peuvent être différents des C-S-H ou du carbonate de calcium. Certains auteurs ont ainsi observés la formation d'hydrogarnet, de phases AFm, d'hemicarboaluminate ou encore de brucite ([Jonkers, 2013]).

1.3.5.6. Refissuration

[Argouges, 2011] a travaillé sur la refissuration des produits issus d'une première cicatrisation. Après refissuration et recicatrisation, les essais montrent que la cicatrisation redémarre avec la même cinétique que lors de la première cicatrisation (Figure 41). Le phénomène mis en avant pour justifier cela est la carbonatation des nouvelles surfaces endommagées. Ces résultats s'accordent avec les travaux de [Dhir, 1973] qui observe une recouvrance quasi-totale de la résistance à la compression des éprouvettes refissurées-recicatrisées par rapport aux éprouvettes saines ou aux éprouvettes fissurées-cicatrisées (Figure 33).

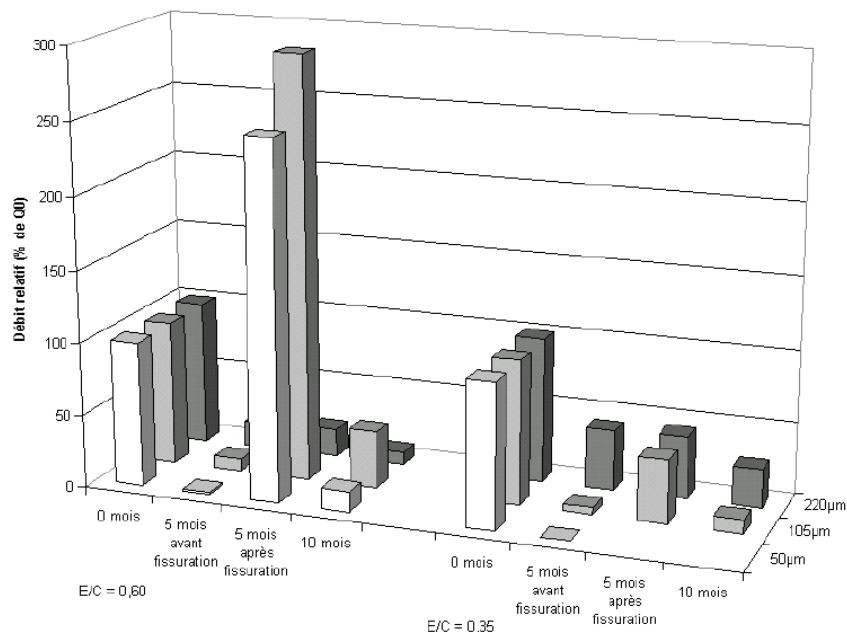


Figure 41. Influence de la refissuration sur le débit d'air en fonction du temps, de l'ouverture de la fissure et du rapport E/L ([Argouges, 2011])

I.4. Modélisation de l'auto-cicatrisation

La modélisation de l'auto-cicatrisation n'a pas fait l'objet de nombreuses publications. Trois auteurs se sont principalement intéressés à ce sujet. Leurs travaux se placent à différentes échelles (macro-meso-micro), sur la recouvrance des propriétés mécaniques ou sur la quantification des produits formés

I.4.1. Recouvrance de la résistance

[Ter Heide, 2005] a abordé la thématique de la modélisation de l'auto-cicatrisation au travers de plusieurs outils. Elle commence par utiliser l'outil de simulation « Heat » permettant la modélisation d'un essai de flexion 3 points à une échelle macroscopique. Une résistance limite et un comportement adoucissant sont affectés aux macros. L'application d'une fonction de déplacement permet de reproduire l'essai de flexion. Lorsque la résistance limite est atteinte à l'interface, une fissure se développe entre les macros et la résistance diminue. Ensuite, pour simuler l'auto-cicatrisation, la poutre est décomposée en 4 macros et deux types d'interfaces sont créés entre les macros : une qui a les mêmes propriétés que le matériau sain (interface jaune sur la Figure 42) et une seconde où le matériau est cicatrisé (interface rouge). Pour ces deux interfaces, des valeurs de résistances et un comportement adoucissant sont définis. Les valeurs affectées à l'interface des produits cicatrisés sont données dans Tableau 9. Les valeurs de résistance et de raideur obtenues pour cette simulation sont présentées en Figure 43. Ces résultats montrent une bonne corrélation entre les mesures expérimentales et la modélisation.

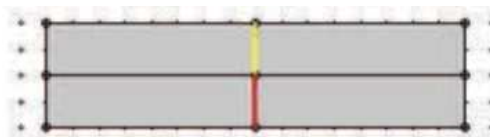


Figure 42. Modélisation d'une poutre en essai flexion 3 points après auto-cicatrisation sur « Heat » ([Ter Heide, 2005])

Parameters		Value
strength	f_t	1.2 MPa
softening	s_1	0.7
	w_1	0.01 mm
	w_2	0.06 mm

Tableau 9. Paramètres de résistance et comportement adoucissant de l'interface des produits cicatrisés ([Ter Heide, 2005])

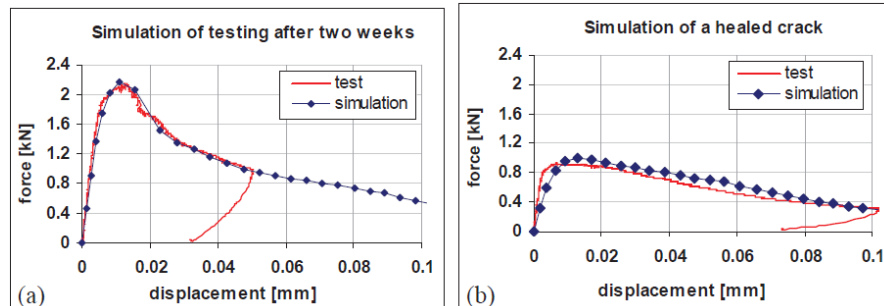


Figure 43. Résultats de la modélisation d'une poutre flexion 3 point après auto-cicatrisation sur « Heat » ([Ter Heide, 2005])

[Ter Heide, 2005] aborde également la modélisation au travers du logiciel Hymostruc. Ce logiciel a été développé à la base pour simuler l'hydratation du ciment. Il permet de calculer les courbes de degré d'hydratation en fonction de la distribution de la taille des particules, de la composition chimique, du rapport E/L et de la température. Le modèle est basé sur l'expansion des

particules pendant l'hydratation (Figure 44). L'expansion des particules peut conduire à la création de « ponts » entre elles et donc être une base de simulation pour l'auto-cicatrisation. Cependant, si [Ter Heide, 2005] explique cette méthode, elle ne l'a pas utilisée directement dans sa modélisation, elle adapte ce modèle pour simuler le phénomène au moyen d'un modèle en barres. Cette simulation présente des barres horizontales simulant l'expansion des particules anhydres et des barres verticales simulant les « ponts » créés entre les particules (Figure 45). Le modèle évolue suivant le degré d'hydratation calculé au moyen de Hymostruc puis le module d'Young est déterminé à partir du degré d'hydratation. Le modèle permet donc de simuler l'évolution du module d'Young en fonction de l'auto-cicatrisation (Figure 46). Ces premiers résultats montrent qu'il est possible de modéliser l'auto-cicatrisation et de retrouver les tendances observées expérimentalement (diminution des propriétés mécaniques avec augmentation de l'âge de fissuration).

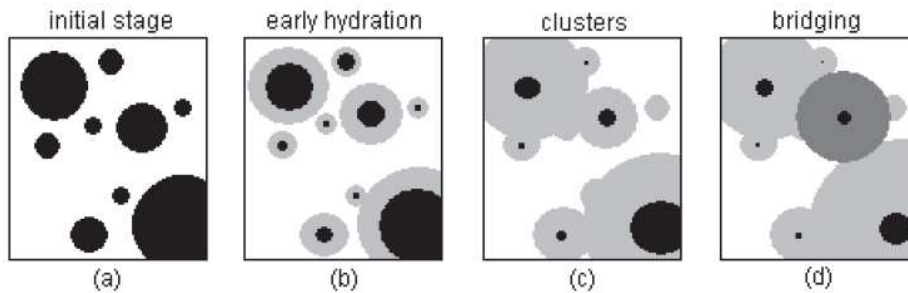


Figure 44. Principe d'Hymostruc ([Ter Heide, 2005])

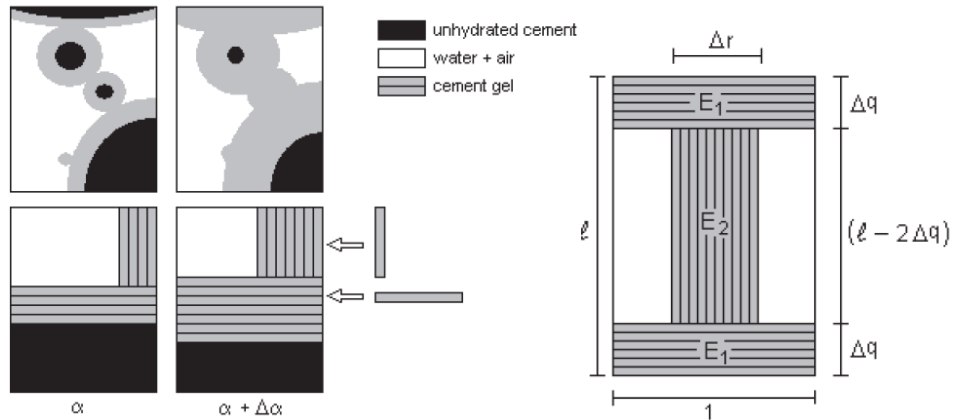


Figure 45. Principe de la méthode des barres (E_1 et E_2 modules d'Young respectifs des particules anhydres s'hydratant (expansion) et des produits reliant de part et d'autre de la fissure ces produits) ([Ter Heide, 2005])

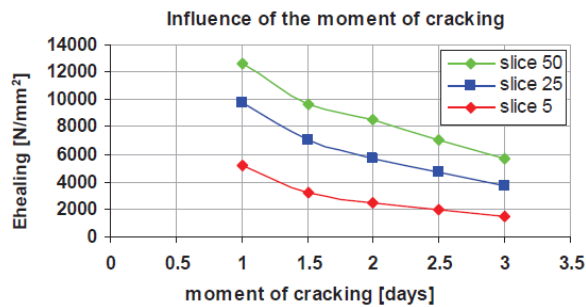


Figure 46. Module d'Young obtenu par simulation par [TerHeide, 2005] pour une fissure proche d'un granulat (slice 5), une fissure plus éloignée d'un granulat (slice 25) et une fissure entre deux granulats (slice 50)

[Hilloulin, 2014a] modélise le phénomène d'auto-cicatrisation sur le code de calcul aux éléments finis Cast3m à une échelle macroscopique. La simulation consiste à modéliser des poutres 7x7x28 fissurées par flexion 3 points puis conservées sous eau. Ce modèle se présente en 3 étapes :

- 1) Fissuration de l'éprouvette à une ouverture de 10, 20 ou 30 μm
- 2) Cicatrisation (modèle hydro-chimo-mécanique)
- 3) Résolution du problème mécanique

Les étapes 1 et 3 consistent à calculer les champs de déplacements, de déformations et de contraintes. L'endommagement est pris en compte dans les calculs au moyen d'un paramètre Bt. Pour l'étape 2, les échanges hydriques dans le problème sont modélisés avec l'équation de Fick. L'évolution du coefficient de diffusion suit une loi exponentielle pour une valeur faible de l'endommagement et la loi de Poiseuille pour un endommagement proche de 1. Pour le problème d'hydratation des grains anhydres de la matrice, la dissolution du clinker et la formation des nouveaux hydrates sont représentées par leur évolution volumique (utilise l'affinité chimique avec loi d'Arrhenius). L'augmentation du volume formé entraîne une diminution de l'endommagement (Bt). La diminution de l'endommagement engendre une diminution de la quantité d'eau absorbée car le coefficient de diffusion diminue. La comparaison entre les résultats expérimentaux (essai de flexion) et numériques de [Hilloulin, 2014] est présentée en Figure 47. L'auteur indique que les courbes numériques surestiment la charge maximale à la fin de la première pente suivie d'une petite chute. Il remarque également que la comparaison des raideurs

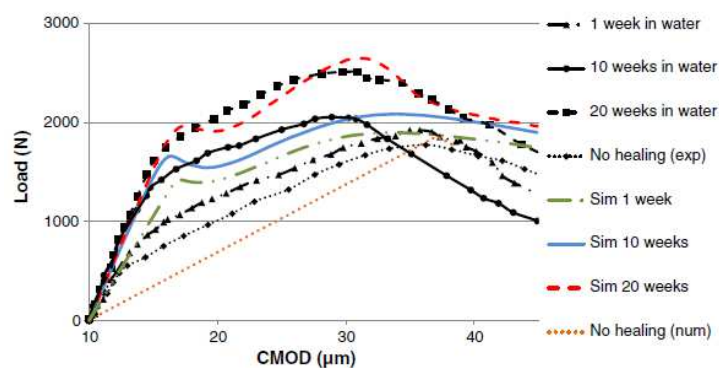


Figure 47. Comparaison entre résultats expérimentaux et simulation via Castem [Hilloulin, 2014a]

I.4.2. Précipitation des produits

Comme [Ter Heide, 2005], [Huang, 2012] utilise le logiciel Hymostruc pour modéliser l'auto-cicatrisation. Dans son modèle, [Huang, 2012] considère que l'auto-cicatrisation provient de l'hydratation des grains anhydres dans la matrice. L'apport d'eau provient de capsules remplies d'eau et intégrées à la matrice cimentaire. L'apparition d'une fissure au travers d'une capsule permet la libération de l'eau. Les fissures modélisées font 10 μm . La matrice est représentée par un carré de côté 100 μm (pixel : 2 μm). La distribution des particules anhydres est réalisée par Hymostruc 3D. La concentration des ions est calculée par un modèle de diffusion basé sur la seconde loi de Fick. Ensuite un modèle thermodynamique basé sur les équilibres chimiques (conservation de la masse et des charges électriques) simule le phénomène de d'hydratation des grains anhydres. La Figure 48 présente les étapes de calcul du modèle.

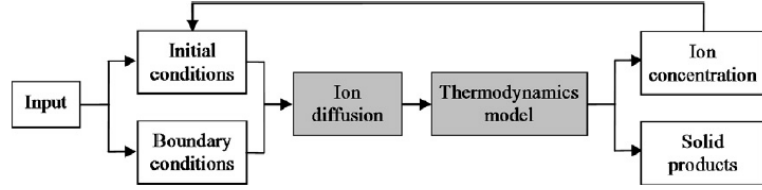


Figure 48. Procédure de calcul du modèle de [Huang, 2012]

[Huang, 2012] détaille le modèle théorique de son étude en décrivant tout d'abord le transport de l'eau en milieu non saturé, lui permettant de connaître l'évolution de la quantité d'eau dans la fissure en fonction du temps. Ensuite, pour simuler l'hydratation des grains anhydres, deux phénomènes se mettent en place : la diffusion des ions et la précipitation des nouveaux produits. La seconde loi de Fick permet de connaître la concentration de chaque ion :

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \nabla \cdot (D_i \nabla c_i) \quad \text{Éq. 14}$$

Avec c_i la concentration de l'ion ; D_i , le coefficient de diffusion

Pour prendre en compte l'évolution du coefficient de diffusion D_i avec la formation de nouveaux produits au cours de temps, le coefficient de diffusion est recalculé à chaque pas de temps par :

$$D_i = D_{i,0} - (D_{i,0} - D_{i,HP})\varphi \quad \text{Éq. 15}$$

Où $D_{i,0}$ et $D_{i,HP}$ sont respectivement le coefficients de diffusion initial de la solution sans phase solide et le coefficient de diffusion des produits d'hydratation. φ est la fraction de phase solide dans chaque pixel.

Les conditions aux limites du problème sont basées sur la quantité d'anhydres et de produits hydratés de la matrice juste avant la fissuration. La quantité d'ions dissous à partir des grains anhydres dépend de la profondeur de pénétration des particules de ciment anhydre. Les conditions aux limites sont donc calculées par :

$$\frac{\partial c_{i,S-UHC}}{\partial n} = \frac{d\theta(\delta)}{D_{i,S} \cdot \Delta A_{UHC} \cdot dt} \quad \text{Éq. 16}$$

Où $c_{i,S-UHC}$ est la concentration de chaque ion en surface du ciment anhydre, n est la normale de direction de la fissure, A_{UHC} est la surface de la particule anhydre, t est la temps de diffusion, $D_{i,S}$ est le coefficient de diffusion de l'ion i sur la surface de la particule anhydre et $\theta(\delta)$ est le nombre de moles de chaque ion i et δ l'épaisseur des produits d'hydratation qui occupent l'espace initial des grains anhydres.

Des conditions aux limites sont également nécessaires pour les produits hydratés en surface. Elles sont décrites par les conditions aux limites de Robin :

$$\frac{\partial c_{i,S-CP}}{\partial n} + \frac{\sigma}{D_{i,0}} \cdot c_{i,S-CP} = \frac{\sigma}{D_{i,0}} \cdot c_{i,-CP} \quad \text{Éq. 17}$$

Où $c_{i,S-CP}$ est la concentration de chaque ion i de particules hydratées, n est la normal à la fissure, $D_{i,0}$, le coefficient de diffusion de l'ion i , σ le coefficient d'échange entre la solution de la fissure et les produits d'hydratation à la surface de la fissure. σ se calcule par :

$$\sigma = \frac{d\theta}{(c_{i,CS} - c_{i,CP}) \cdot \Delta A_{HP} \cdot dt} \quad \text{Éq. 18}$$

Où $c_{i,CS}$ est la concentration de l'ion i dans la solution proche de la fissure, $c_{i,CP}$ la concentration de l'ion i dans le pore de la pâte de ciment proche de la surface de la fissure, A_{HP} est la surface de produits hydratés en surface de fissure, $d\theta$, la quantité molaire de l'ion i diffusant depuis les produits hydratés dans la solution de la fissure. Il est assumé que les quantités ions diffusants au travers des C-S-H et des CH sont très limitées. La diffusion se fait au travers des pores capillaires.

Enfin, la précipitation des solides dans la fissure est décrite par un modèle thermodynamique. L'équation d'électro-neutralité permet d'écrire :

$$\sum_{i=1}^N Z_i c_i \quad \text{Éq. 19}$$

Où N est le nombre d'espèces total, Z_i la valence de l'espèce i .

La conservation de la masse de chaque élément chimique permet d'écrire :

$$B_e - \sum_e b_e c_e = 0 \quad \text{Éq. 20}$$

Où B_e est la concentration molaire de l'élément e du système, b_e est le nombre d'atomes de l'élément e de la formule chimique de chaque espèce.

L'équilibre peut être décrit par :

$$-\log K_k + \sum_{i=1}^N v_{ki} \log \beta_i + \sum_{i=1}^N v_{ki} \log c_i = 0 \quad \text{Éq. 21}$$

Où K_k est la constante d'équilibre pour la réaction k , v_{ki} est le nombre de fois où l'espèce i est présente dans l'équation k , β_i est le coefficient d'activité de l'espèce i . Cet ensemble d'équations constitue un système non-linéaire qui peut être résolu par la méthode de Newton-Raphson permettant de calculer à chaque pas de temps la nouvelle concentration de l'espèce i .

Dans son modèle, [Huang, 2012] a travaillé pour un rapport E/L de 0,3, un degré d'hydratation de 0,7 et une porosité de 0,08 (données provenant de Hymostruc). Le taux de réaction des particules anhydres est pris égal à 0,045 $\mu\text{m/h}$. Les réactions chimiques considérées ne prennent en compte que l'hydratation des espèces C_3S et C_2S . [Huang, 2012] propose également plusieurs types de conditions. Un premier cas où la fissure est totalement remplie d'eau. Un deuxième cas considère une étape où la capsule d'eau se brise, l'eau se déverse et des produits de cicatrisation se forment, ensuite, l'eau est consommée petit à petit, quand l'eau n'est plus disponible, la cicatrisation s'arrête. Les résultats obtenus pour ces deux cas sont présentés en Figure 49. Il est observé dans le premier cas (a) la formation de produits type C-S-H et CH dans la fissure avec un phénomène de double cinétique comme présenté auparavant dans la littérature. Dans le deuxième cas (b), il se forme rapidement des produits dans la fissure mais lorsque toute l'eau a été consommée, la quantité de produits formés reste constante.

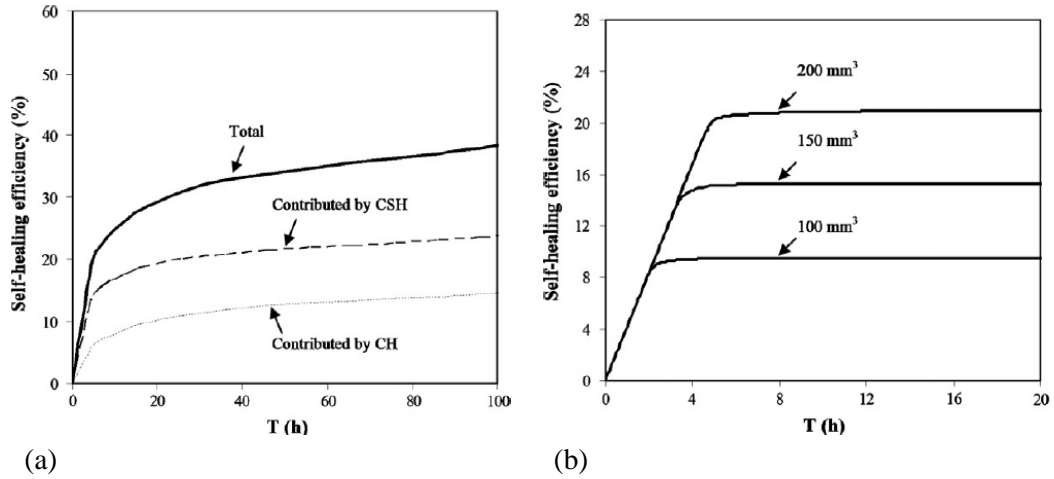


Figure 49. Evolution des produits formés dans la fissure en % pour : (a) le cas où l'eau est en excès, (b), le cas où l'eau a une quantité limitée

[Huang, 2013] a amélioré son modèle afin d'éviter la surestimation des C-S-H produits. En effet, dans le modèle précédent, l'ensemble des produits formés se retrouvaient dans la fissure. Or une partie des C-S-H formés occupent l'espace d'origine du grain anhydre. La comparaison entre la géométrie utilisée pour l'ancien modèle et le nouveau modèle est présentée en Figure 50. La « profondeur d'hydratation » du grain anhydre δ n'est plus considérée. Les conditions aux limites sont également modifiées. De plus, ce modèle considère seulement la formation de C-S-H comme produits de cicatrization. Pour ce nouveau modèle les calculs de géochimie ont été réalisés au moyen du code JCHESS.

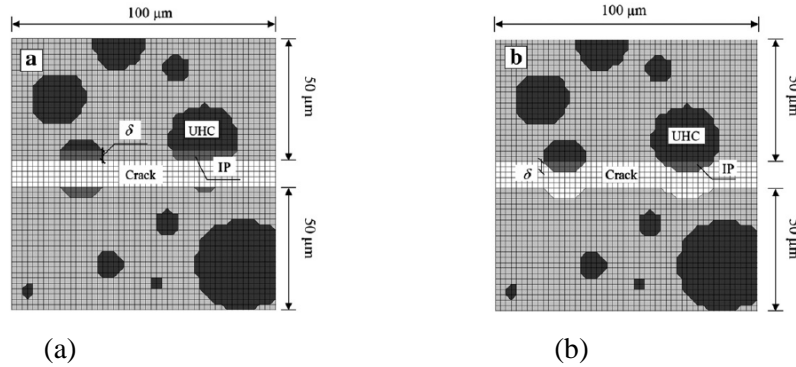


Figure 50. Géométries utilisées par [Huang, 2013] pour modéliser l'auto-cicatrisation : (a) ancien modèle, (b) modèle amélioré.

Enfin, [Huang, 2014] a poursuivi cette étude en incorporant le laitier de haut-fourneau au modèle. L'auteur considère que l'hydratation du laitier se déroule en deux étapes. Quand la portlandite vient au contact du laitier, des ions se dissolvent et diffusent dans la solution. Ensuite des produits se forment autour des grains, la poursuite de la dissolution du laitier est ralentie car elle nécessite la diffusion des ions au travers des nouveaux produits formés. Le modèle est également amélioré en simulant la présence de plus d'espèces mais également en considérant le phénomène de carbonatation pour l'auto-cicatrisation. La carbonatation des deux principaux produits d'hydratation, les C-S-H et les C-A-H (hydrogarnet), s'exprime par les équations :



$$C_x A_y H_z + x \bar{C} \rightarrow x C \bar{C} + A_y H_{z-w} + w H \quad \text{Éq. 23}$$

D'un autre côté, [Hilloulin, 2014b] a travaillé sur un second modèle utilisant cette fois le code de calcul de géochimie Toughreact. L'idée est d'étudier la formation de précipités dans l'eau par réactions entre les ions bicarbonates (eau) et les ions calcium (béton). L'échantillon est considéré saturé afin d'étudier uniquement la diffusion ionique et les réactions chimiques. La diffusion ionique suit la loi de Fick en 1D. Les phases considérées dans le modèle sont : la portlandite, le carbonate de calcium, les C-S-H. Les équations de dissolution utilisées sont issues de la base Thermoddem. Les réactions chimiques sont résolues par des équations de bilan de masse et des équations électro-neutralités. Les changements de la porosité et de la diffusion effective liés à la formation de nouveaux produits sont pris en compte dans le modèle. Il est considéré que seul la portlandite initialement présente dans la matrice fournit du calcium, les C-S-H ne se dégradent pas. Cette dernière hypothèse est prise, car selon l'auteur, la base thermodynamique transforme les C-S-H en silice aqueuse ce qui ne correspond pas à la réalité. Différentes quantités de portlandite en surface et différentes porosités ont été testées. Les résultats montrent que la quantité de portlandite en surface conditionne la quantité de calcite formée, ce rôle est prépondérant devant celui de la porosité. L'augmentation du débit d'eau dans la fissure engendre une formation moins importante de calcite. La Figure 51 présente un des résultats obtenus par [Hilloulin, 2014] où il est observé la formation de calcite dans la fissure.

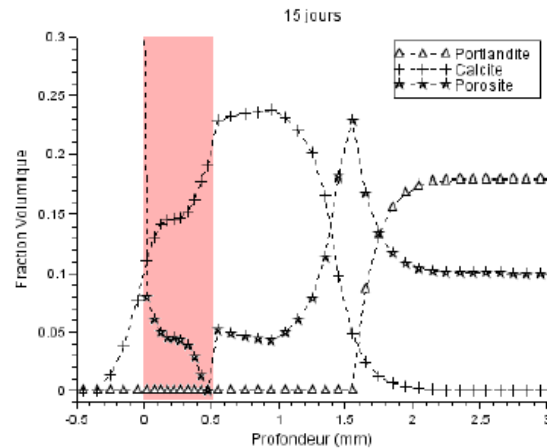


Figure 51. Fractions volumiques de la portlandite, calcite et de la porosité dans la matrice cimentaire après 15 jours de conservation dans l'eau (les coordonnées négatives correspondent à l'eau, la zone rouge correspond à le carbonate de calcium formée dans la matrice) [Hilloulin, 2014b]

I.5. Conclusion

Au travers de cette étude bibliographique, nous avons pu voir que le comportement des matériaux contenant des laitiers de haut-fourneau fait encore l'objet de nombreuses recherches. Si les mécanismes d'hydratation de ce matériau ne sont pas encore totalement compris, le comportement des ciments au laitier de haut-fourneau lors de l'hydratation est clairement identifié (dégagement de chaleur plus faible, temps de prise retardé) et expliqué par la nécessité d'activer l'hydratation du laitier. En revanche, il est difficile de retrouver dans la littérature de nombreux auteurs s'accordant sur le comportement au jeune âge des ciments au laitier. Les résultats présentent des divergences notamment pour le retrait endogène, le retrait de dessiccation et le fluage. Les propriétés mécaniques et la perméabilité s'accordent davantage signalant la faiblesse des résistances mécaniques au jeune âge et le développement d'une perméabilité plus faible dans ces matériaux avec le temps. Ces informations sont expliquées par le retard d'hydratation du laitier puis l'apport des C-S-H après l'activation de l'hydratation.

Les études menées jusqu'à présent sur l'auto-cicatrisation des matériaux cimentaires permettent d'identifier les causes possibles du phénomène telles que l'hydratation des grains restés anhydres au niveau des parois de la fissure et la carbonatation. Si l'ensemble de la littérature s'accorde sur l'importance de l'eau pour observer l'auto-cicatrisation, d'autres paramètres vont influencer le phénomène (caractéristiques de matériaux, caractéristiques de l'eau, etc.). Ainsi, une fissuration à un âge plus avancé, une largeur de fissure importante, l'augmentation du rapport E/L, la diminution de la température ne semblent pas bénéfiques à l'auto-cicatrisation. En revanche, l'application d'un confinement lors du stockage permettrait une meilleure refermeture des fissures et de retrouver ou d'approcher les propriétés mécaniques du matériau sain plus facilement. Suivant les auteurs, les critères pour évaluer et suivre l'auto-cicatrisation sont très variables. Les recherches menées sur la recouvrance des propriétés mécaniques constatent que les matériaux cicatrisés ont généralement des résistances mécaniques plus faibles que les matériaux sains, la raideur en revanche peut retrouver des valeurs très proches des matériaux d'origine. Le suivi de la perméabilité montre clairement une diminution importante des débits dans les matériaux cicatrisés comparés aux matériaux fissurés. Ces résultats présentent une cinétique du phénomène à double pente où après un mois en conditions d'auto-cicatrisation, le phénomène ralentit. Enfin, les principaux produits formés après cicatrisation sont des carbonates de calcium et des C-S-H.

Si de nombreuses recherches ont utilisé des matériaux divers (ciment Portland, ECC, bactéries), l'impact du laitier de haut-fourneau sur l'auto-cicatrisation n'a pas fait l'objet de nombreuses études. Les résultats montrent mêmes des conclusions divergentes sur l'apport de cet ajout vis-à-vis du phénomène. Enfin, quelques auteurs ont commencé à travailler sur la modélisation du phénomène d'auto-cicatrisation à travers différents outils. Le reste cependant encore à explorer.

CHAPITRE II : PROBLÉMATIQUE ET OBJECTIFS DU PROJET DE RECHERCHE

II.1. Problématique

L'auto-cicatrisation est une thématique de recherche traitée plus largement depuis une quinzaine d'années. De nombreux paramètres ont été étudiés afin de comprendre le phénomène et de connaître les différents facteurs l'influant tels que : la taille de l'ouverture de la fissure, les conditions de stockage, l'application d'une pression pendant le stockage et le rapport eau sur liant (E/L).

L'impact du laitier de haut-fourneau a été peu étudié dans la littérature. Les travaux de [Van Tittelboom, 2012] et de [Qian, 2009], réalisés à l'Université de Gand en Belgique pour une fissuration à long terme, ne s'accordent pas sur l'apport du laitier sur l'auto-cicatrisation. Les deux auteurs s'accordent en revanche sur la formation de carbonate de calcium dans la fissure pour des éprouvettes fissurées après 28 jours. Concernant l'impact du laitier de haut-fourneau, pour Van Tittelboom, le suivi de l'auto-cicatrisation par perméabilité montre de meilleures performances pour le ciment au laitier que pour le ciment Portland. En revanche, les travaux de Qian témoignent d'un effet négatif du laitier vis-à-vis de l'auto-cicatrisation par rapport aux formulations avec le ciment Portland. Pourtant, il a été constaté sur un chantier de station d'épuration en Belgique (Figure 1) que les ciments composés de laitier de haut-fourneau présentent un pouvoir d'auto-cicatrisation.

De même, la fissuration au jeune âge n'a pas fait l'objet de beaucoup de recherches ([Ter Heide, 2005] : fissuration avant 3 jours, [VanTittelboom, 2011] : ajout de bactéries, fissuration à 7 jours). Pour ces études, la formation de produits dans la fissure est observée. [Ter Heide, 2005] observe que des temps de stockage longs influencent peu les résultats. L'étude de [Van Tittelboom, 2011] est plus difficile à comparer avec d'autres études car l'auteur a travaillé sur l'ajout de bactéries dans les éprouvettes. Il ne s'agit donc pas d'une auto-cicatrisation liée à l'hydratation des grains anhydres de la matrice.

Ainsi, bien que l'ensemble des études s'accordent pour différencier l'auto-cicatrisation liée à l'hydratation des grains restés anhydres (agissant dès le jeune âge) et la formation de carbonate de calcium dans la fissure (produite à long terme), la plupart des travaux fissurent les éprouvettes à 28 jours. Or, sur chantier, les ouvrages présentent des fissures dès le jeune âge et leur auto-cicatrisation dès la phase de formation permettrait d'améliorer les propriétés du béton plus rapidement et augmenterait leur durabilité. L'idée de cette recherche est donc d'étudier l'auto-cicatrisation de la fissuration au jeune âge pour des matériaux cimentaires contenant du laitier de haut-fourneau.

L'utilisation des ciments au laitier étant croissante et l'importance de traiter les fissures dès leur formation nous conduisent à vouloir comprendre et quantifier l'impact du laitier sur l'auto-cicatrisation et de répondre ainsi aux questions : **Est-ce-que l'ajout de laitier de haut-fourneau améliore la cinétique de l'auto-cicatrisation et les performances physiques (propriétés de transfert) des matériaux cimentaires fissurés au jeune âge par rapport aux matériaux contenant uniquement du ciment Portland ? Si oui, comment le laitier agit-il dans ces améliorations ?**

Le projet développé pour répondre à ces questions est décomposé en plusieurs parties. Une première campagne de caractérisation identifiera les propriétés physico-chimiques des matériaux utilisés (matériaux cimentaires et sables) dans le projet de recherche. La deuxième partie consistera en une campagne expérimentale qui permettra de comprendre le phénomène d'auto-cicatrisation et l'impact du laitier de haut-fourneau. Pour cela, de nouvelles méthodes expérimentales sont employées avec la mise en place d'un nouveau banc d'essai permettant la fissuration par restriction des déformations différées des échantillons et l'utilisation d'un tomographe à rayons X assurant le suivi du même échantillon pendant toute la campagne. De plus, la tomographie à rayons X fournira une information au cœur de l'échantillon permettant de vérifier si l'auto-cicatrisation est un phénomène de surface ou agissant en profondeur. D'autres méthodes seront utilisées telles que les cœurs expansifs développés à l'Université de Sherbrooke avec un suivi par perméabilité à l'air et microscopie optique. Cette technique, utilisée déjà depuis une dizaine d'années, possède un bon retour sur expérience qui permettra de vérifier l'impact du laitier et du jour de fissuration (7 et 28 jours) sur l'auto-cicatrisation. Une deuxième partie sera consacrée à la caractérisation des produits de cicatrisation (identifications, propriétés de durabilité, propriétés mécaniques) et à leur modélisation au moyen du code de calcul PHREEQC. Le modèle développé se situera à l'échelle microscopique. Enfin, une dernière étude permettra de suivre l'évolution de l'hydratation pour les différentes formulations testées afin les résultats obtenus sur l'auto-cicatrisation.

II.2. Objectifs

Le projet se focalise avant tout à évaluer l'impact du laitier de haut-fourneau sur l'auto-cicatrisation. L'objectif général est donc de vérifier l'impact du laitier de haut-fourneau sur le phénomène d'auto-cicatrisation au jeune âge. Le deuxième objectif est de vérifier si les performances de ces matériaux cicatrisés (fissurés au jeune âge) et la cinétique du phénomène sont meilleures comparées aux matériaux contenant du ciment Portland.

Les objectifs spécifiques sont :

- Comparer l'impact du laitier sous forme de produit fini (ciment CEMIII/A selon la norme NF 196-10) et sous forme de produit fabriqué au laboratoire (mélange de ciment Portland (CEMI ou GU) et de laitier de haut-fourneau moulu) ;
- Établir une corrélation entre l'évolution du phénomène d'auto-cicatrisation et le degré d'hydratation (relation degré d'hydratation – auto-cicatrisation) ;
- Comparer l'impact de l'âge de fissuration sur l'auto-cicatrisation mais aussi sur la nature des produits formés ;
- Mettre en place un outil prédictif du phénomène au moyen d'un code de calcul.

II.3. Méthodologie

Afin de répondre à la problématique du projet de recherche, la méthodologie employée peut se décomposer en plusieurs parties :

1. Choix des matériaux : définir les formulations de référence, les autres formulations et le type d'éprouvettes testées ;
2. Campagne expérimentale :
 - a. Caractérisation des matériaux (ciments, laitiers, sables) : caractériser les propriétés des matériaux bruts utilisés;
 - b. Fissuration des éprouvettes : définir la méthode de fissuration pour chaque éprouvette, l'ouverture des fissures et les temps de fissuration. Pour la mise en place du nouveau dispositif expérimental (retrait gêné), une campagne annexe est menée pour caractériser le comportement des différentes formulations aux retraits et connaître les diamètres de pores ;
 - c. Suivi de l'auto-cicatrisation : quantifier la cinétique et l'amplitude de l'auto-cicatrisation pour l'ensemble des formulations et identifier/caractériser les produits de cicatrisation ;
 - d. Caractérisation de l'hydratation des mortiers : caractériser l'évolution du degré d'hydratation et corréler ces résultats à ceux obtenus pour le suivi de l'auto-cicatrisation ;
3. Étude numérique : développer un outil prédictif de l'auto-cicatrisation (par poursuite de l'hydratation des grains anhydres de la matrice).

La logique utilisée pour comprendre l'impact du laitier de haut-fourneau sur l'auto-cicatrisation des matériaux cimentaires peut se résumer sur un organigramme présenté en Figure 53.

II.3.1. Choix des matériaux

Afin de mieux comprendre l'impact des laitiers de haut-fourneau sur l'auto-cicatrisation des matériaux cimentaires, plusieurs formulations de mortiers ont été utilisées pour ce projet et présentées dans le Tableau 10. Il a été choisi de travailler sur mortier car le projet consiste d'abord à comprendre le phénomène et à le caractériser ; travailler sur béton à ce stade aurait compliqué l'exploitation des résultats. De plus, la géométrie de certains essais décrits plus loin et la volonté de ne pas trop s'éloigner des conditions réelles d'utilisation des matériaux, nous ont conduit à travailler sur mortier plutôt que sur pâte de ciment. Les premières formulations composées uniquement de ciment Portland (CEMI et GU) correspondent aux formulations de référence. Les secondes sont composées de 50% de ciment Portland (CEMI et GU) et 50% de laitier de haut-fourneau en substitution volumique (volume absolu inchangé) permettant de comprendre l'impact du laitier sur l'auto-cicatrisation. La dernière formulation composée d'un ciment au laitier de haut-fourneau CEMIII/A (62% de laitier de haut-fourneau) permet de travailler sur un produit commercial utilisé sur les chantiers.

Les sables utilisés sont des sables normalisés aussi bien en France qu'au Canada. En France, le sable normalisé siliceux répond à la norme EN196-1. Au Canada, le sable normalisé également siliceux et appelé sable d'Ottawa, répond à la norme ASTM C778.

Tableau 10. Formulations des mortiers (en kg/m³)

	Ciment	Eau	Sable	Laitier
CEMI / GU	563	281	1409	/
CEMI+L / GU+L	281	281	1409	258
CEMIII/A	563	281	1409	/

Par souci de répétabilité au niveau des processus expérimentaux, tous les essais ont été réalisés à partir d'une quantité de mortier identique. La réalisation des mortiers s'effectue dans une pièce à 23°C ± 1°C. Les éprouvettes sont vibrées en deux passes d'une minute au moyen d'une table vibrante. Elles sont, par la suite, conservées sous eau (en France) dans une pièce régulée en température (23°C ± 1°C) et dans une chambre contrôlée en humidité et température au Canada (100% HR, 23°C). La procédure de confection du mortier est détaillée en Annexe 1.

II.3.2. Mortier Thermiquement Équivalent (MTE)

Comme il a été expliqué ci-dessus, il a été choisi de travailler sur mortier tout au long de la campagne expérimentale. Mais les courbes granulométriques des deux sables utilisés étant très différentes (Figure 52), il était nécessaire de réfléchir à l'adaptation des formulations pour chaque pays.

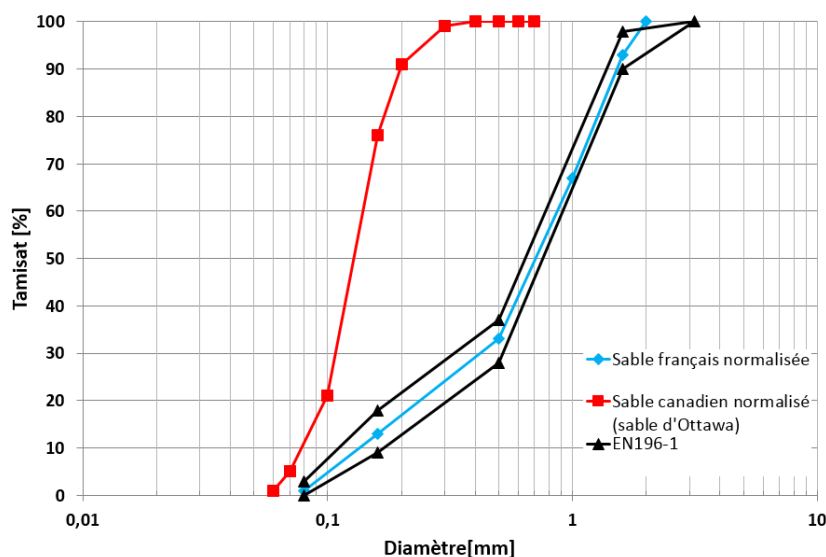


Figure 52. Comparaison des sables normalisés français et canadien

Plusieurs méthodes existent pour adapter une formulation en fonction de la courbe granulométrique des granulats. Ces méthodes sont notamment utilisées pour adapter des formulations de béton en mortier car les essais sur ces derniers sont plus faciles à réaliser au laboratoire. On retrouve deux méthodes proposées dans la littérature ([Diersken, 2005]) :

- Mortier Thermiquement Équivalent (MTE)
- Mortier de Béton Équivalent (MBE)

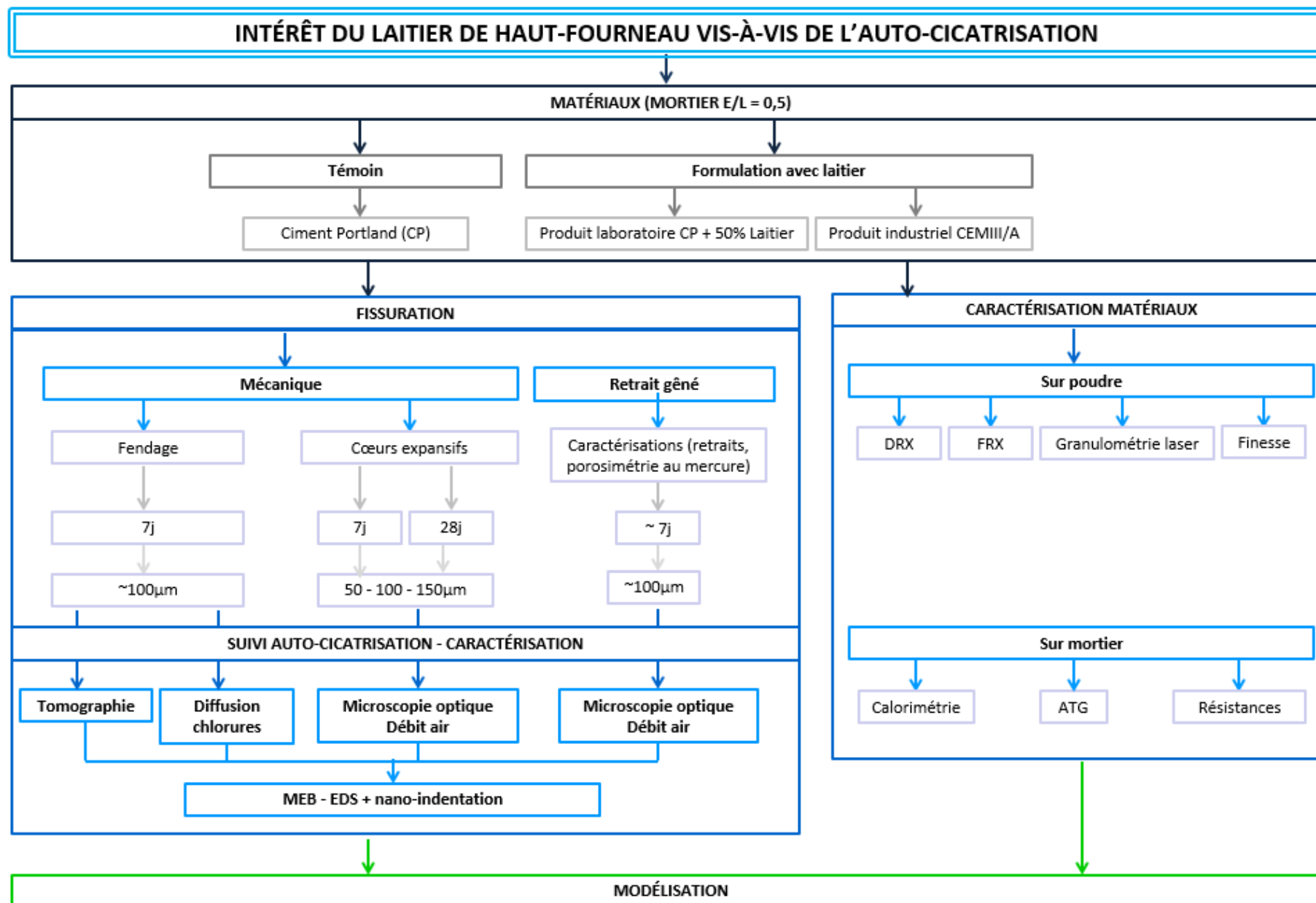
La première permet d'avoir un mortier et un béton de même histoire thermique. La deuxième technique consiste à avoir une formulation équivalente en surface des granulats. Dans cette étude, l'exploitation des résultats d'auto-cicatrisation étant corrélée avec les degrés d'hydratation des différentes formulations, la méthode MTE semble plus pertinente.

Pour obtenir un mortier de même chaleur d'hydratation que le béton, avec une même chaleur spécifique massique, la méthode MTE consiste à garder la même quantité d'eau et de ciment. La masse de graviers est remplacée par la même masse de sable. Ainsi, d'après [Diersken, 2005] :

Masse sable mortier = masse sable béton + masse gravier béton

Il faut cependant rester vigilant par rapport à cette technique car elle a quelques conséquences importantes :

- la diminution de l'étendue granulaire fait diminuer la compacité ;
- plus de grains sont à enrober, la pâte est fluide ;
- l'inertie thermique est modifiée car la quantité d'air est différente ;



MODÉLISATION

Figure 53. Méthodologie du projet de recherche

CHAPITRE III : CARACTÉRISATION DES MATÉRIAUX

Pour commencer le travail de recherche, une caractérisation des matériaux d'origine est nécessaire. Pour l'ensemble des matériaux bruts (ciments, laitiers et sable), une étude a été menée afin de déterminer les teneurs en éléments chimiques principaux, les courbes granulométriques, les finesses de Blaine des différents ciments (CEMI, GU et CEMIII/A) et des deux laitiers (Ecocem de provenance française et Holcim de provenance canadienne). Les pertes au feu de ces matériaux et celles des deux sables siliceux normalisés utilisés (NF- EN 196-1 et ASTM C778-13) ont également été quantifiées. Les différentes méthodes utilisées pour identifier ces paramètres et les résultats obtenus font l'objet de cette partie.

III.1. DRX et FRX

Dans un premier temps, des essais de Diffraction des Rayons X (DRX) et Fluorescence X (FRX) ont été réalisés sur les ciments CEMI, GU et CEMIII/A ainsi que sur les deux laitiers provenant d'Ecocem et de Holcim permettant de déterminer leurs compositions minéralogiques et chimiques.

Les spectres obtenus par DRX (source Cu) sont présentés en annexe (Annexe 2) pour l'ensemble des ciments et laitiers testés. Ils montrent que les ciments Portland CEMI et GU contiennent principalement du C_3S , C_2S , C_3A et C_4AF . On observe également la présence de gypse, de périclase et de calcite. Ces résultats s'accordent aux données de la littérature sur les ciments Portland [Taylor, 1997]. Les spectres DRX des deux laitiers montrent le caractère amorphe global de ce matériau. La bosse se situe entre les angles 2θ [20° - 40°] cohérente avec les résultats obtenus par [Darquennes, 2009] et [Vanhamme, 2011]. L'étendue de la bosse est similaire pour les deux laitiers. Quelques pics cristallins sont visibles pour le laitier Holcim et indiquent la présence d'akermanite, de melilite et de merwinite. La présence de ces pics pourront être un signe d'une réaction peut être plus faible comparée au laitier Ecocem. Cependant, rappelons que pour quelques auteurs ([Pal, 2003], [Van Rompaey, 2006]) la présence de phases cristallines à raison de 5% peut être le signe d'une bonne réactivité. Enfin, le CEMIII/A présente des pics cristallins de C_3S , C_2S , C_3A , C_4AF avec la présence de gypse, de périclase et de calcite. On remarque également une bosse sur le spectre indiquant la présence du laitier amorphe dans le matériau cimentaire.

La quantification des éléments chimiques donnée par la fluorescence X pour les cinq matériaux du projet est disponible dans le Tableau 11. Elle montre que les deux ciments Portland étudiés (CEMI et GU) présentent des phases oxydes proches. Ils sont principalement composés de chaux (plus de 60%) et de silice (environ 20%). Les éléments aluminium et fer ont des proportions très proches. On notera que le ciment Portland CEMI contient 2,05% plus de chaux et 0,95% moins de magnésium comparé au ciment GU. Ensuite, la comparaison des laitiers présente plus de différences. Ces résultats ne sont pas surprenants au vu de ce qui a été présenté dans le chapitre 1. On retrouve dans les laitiers la forte présence de chaux, de silice, d'aluminium et de magnésium. Le laitier Ecocem est un peu moins riche en silice (- 5,22 %), en magnésium (- 4,81 %) mais possède en revanche plus de chaux (+ 5,59 %), d'aluminium (+ 2,39%) et de soufre (+ 1,34 %) par rapport au laitier d'Holcim. Enfin, le ciment composé, CEMIII/A, a une composition en éléments chimiques entre le ciment Portland et le laitier. Ce ciment est composé de 36% de clinker (même clinker que le CEMI) et 64% de laitier broyés ensemble en cimenterie. Il présente donc une part de chaux importante (51,85 %) mais inférieure à celle du CEMI. Il contient en revanche

plus de silice (+ 9,35%), d'aluminium (+ 2,84%) et magnésium (+ 2,91 %). Les valeurs grisées du Tableau 11 correspondent aux données du fabricant.

Tableau 11. Fluorescence X des cinq matériaux CEMI, GU, Laitier Ecocem, Laitier Holcim et CEMIII/A

Oxydes	CEMI	GU	CEMIII/A	Laitier Ecocem	Laitier Holcim
CaO	64,85	62,8	51,85	43,21	37,62
SiO ₂	18,60	20,70	27,95	33,08	38,30
Al ₂ O ₃	4,92	4,40	7,76	9,50	7,11
SO ₃	3,90	3,40	3,98	2,35	1,01
Fe ₂ O ₃	2,46	2,60	1,12	0,43	0,53
MgO	1,15	2,10	4,06	5,77	10,58
K ₂ O	0,27		0,35	0,34	0,47
P ₂ O ₅	0,22		0,17	0,01	0,01
Na ₂ O	0,20		0,26	0,18	0,19
TiO ₂	0,17		0,49	0,55	0,28
S ₂ ⁻			0,50	1,00	1,12
Cl ⁻	0,04		0,25	0,01	
Perte au feu	1,43	2,41	0,65	1,98	4,09
Insolubles	0,16	0,30	0,22		
CaOlibre	0,74		0,57		
Na ₂ O _{eq}	0,38	0,80	0,60	0,70	0,90

À partir du Tableau 11, il est possible de calculer les indicateurs d'hydraulicité du laitier au moyen des formules présentées dans le chapitre 1. Les résultats sont présentés dans le Tableau 12. Les calculs montrent que d'un point de vue de la chimie, le laitier Ecocem semble posséder une meilleure hydraulicité et donc une meilleure réactivité en répondant positivement aux cinq indices présentés. En revanche, le laitier Holcim répond uniquement au critère n°5. Cependant, la réactivité du laitier ne dépend pas seulement de ces indices, la granulométrie et la finesse de Blaine peuvent également être des indicateurs.

Tableau 12. Calcul des indicateurs d'hydraulicité pour les deux laitiers

	Indice	Laitier Ecocem	Laitier Holcim	Critère
1	CaO / SiO ₂	1,31	0,98	1,3-1,4
2	(CaO+ MgO) / SiO ₂	1,48	1,10	> 1,4
3	(CaO+ MgO) ²			1,0-1,3
4	(CaO+ 1,4.MgO + 0,56.Al ₂ O ₃) / SiO ₂	1,71	1,47	>1,65
5	(CaO+ MgO + Al ₂ O ₃) / SiO ₂	1,77	1,44	>1

III.2. Granulométrie laser

La connaissance de la distribution granulométrique des matériaux cimentaires peut fournir des informations sur leur réactivité notamment pour les laitiers. Pour notre étude, les différents ciments et laitiers ont été étudiés par granulométrie laser. L'appareil utilisé détermine la distribution des particules par la mesure de l'interaction entre l'ensemble des particules du matériau et un rayonnement incident. Le matériau cimentaire est dispersé dans un milieu liquide non réactif avec ce matériau (iso-propanol) au moyen d'ultrasons. La mesure s'étend de 20 nm à 2 mm.

Les résultats de granulométrie laser obtenus pour les cinq matériaux sont présentés sur les Figure 54 à Figure 57. Pour ces essais, dix spectres ont été réalisés sur chaque poudre. Si au moins six spectres sur dix étaient similaires (écart-type inférieur à 0,3%), l'essai était considéré valide. Les résultats présentés ici correspondent à un des spectres. Les courbes cumulatives sont présentées en annexe 3.

La comparaison des deux ciments Portland (Figure 54) montre que le matériau CEMI est légèrement plus grossier que le matériau GU. Il possède plus de particules supérieures à 30 μm et moins en dessous. La présence de particules plus fines dans le ciment GU pourrait présager un comportement plus réactif. L'étendue des deux spectres est proche (entre 0,3 μm et 100 μm). Les diamètres médians d_{50} obtenus pour ces deux ciments Portland sont : 15 μm pour le CEMI et 13 μm pour le GU.

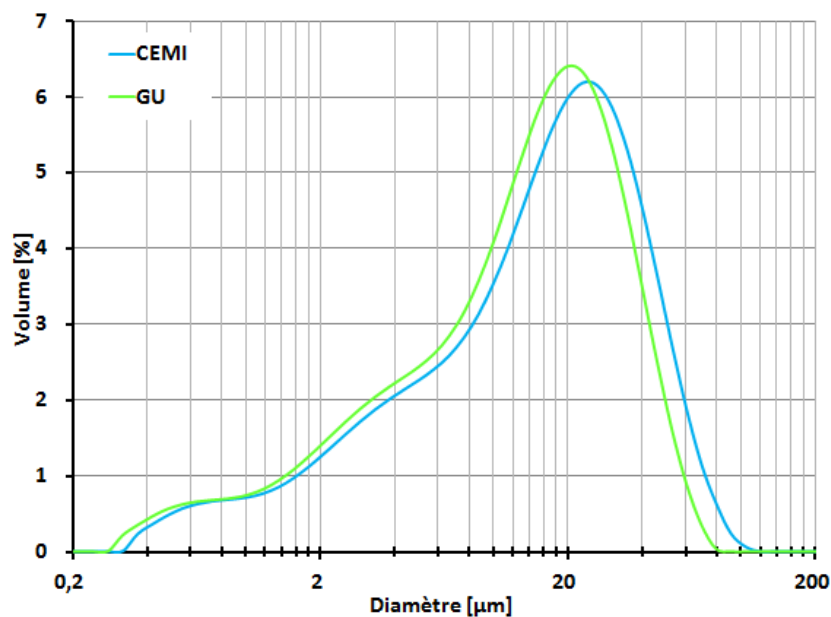


Figure 54. Distribution de la taille des particules des ciments Portland CEMI et GU

Le laitier Ecocem présente plus de particules grossières comparé au laitier Holcim (Figure 55). Après 20 μm , le laitier Ecocem contient un volume de particules supérieur à 1% par rapport au laitier Holcim. Avant 14 μm , le laitier Holcim possède en revanche plus de particules que le laitier Ecocem indiquant un matériau plus fin et donc possiblement plus réactif ([Pal, 2003]). Les étendues des courbes sont proches (0,4 μm à 80 μm). Les diamètres médians d_{50} obtenus pour les laitiers Ecocem et Holcim sont respectivement : 10 μm et 8 μm .

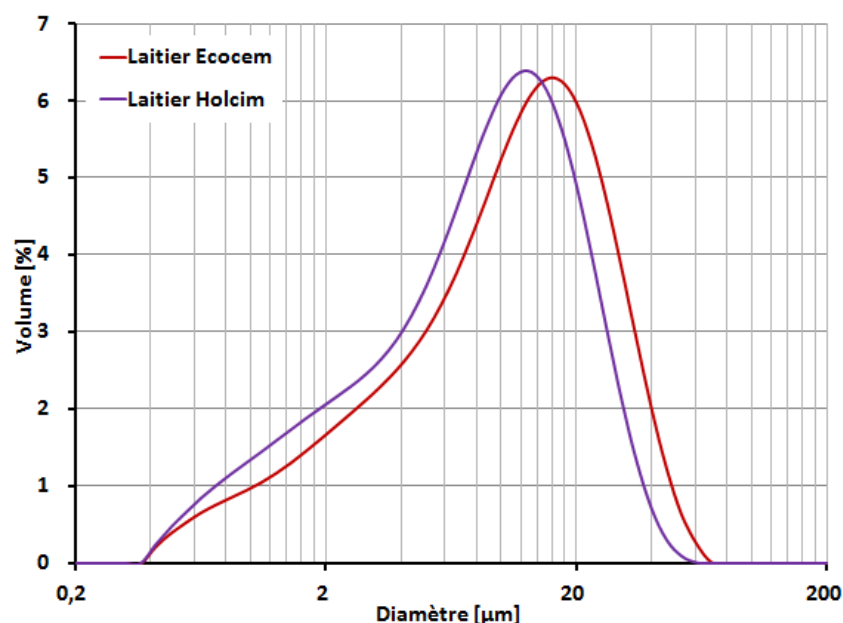


Figure 55. Distribution de la taille des particules des laitiers

Ensuite, la comparaison des compositions mélangées (CEMIII/A et les deux ciments Portland avec laitier CEMI+L et GU+L, Figure 56) montrent des spectres très similaires pour les deux matériaux CEMIII/A et CEMI+L avec un peu plus de particules supérieures à 30 μm pour le CEMI+L. En revanche, le mélange GU+L présente un spectre plus serré (entre 0,4 μm et 60 μm) avec des quantités de particules inférieures à 17 μm plus importante que les deux autres compositions (jusqu'à un volume d'environ 1%). Les diamètres médians d_{50} obtenus pour ces ciments au laitier sont : 13 μm pour le CEMIII/A, 13 μm pour le CEMI+L et 10 μm pour le GU+L.

Enfin, la comparaison de l'ensemble de ces compositions (Figure 57) montre que les ciments Portland et les ciments contenant du CEMI possèdent plus de particules grossières que les laitiers et le ciment composé GU+L. Dans le cas des matériaux CEMI, CEMI+L et CEMIII/A, les deux ciments au laitier ont leurs spectres situés entre les deux spectres du CEMI et du laitier Ecocem (plus de particules fines, moins de particules grossières). Il est rappelé que le CEMIII/A est réalisé en cimenterie à partir du même clinker que le CEMI. Mais le broyage du clinker et du laitier fait ensemble en cimenterie contribue à donner un matériau avec plus de fines particules pour le clinker. On peut voir que le ciment mélangé GU+L présente un spectre moins étendu (pas de particules supérieures à 50 μm) que les autres compositions bien qu'il soit réalisé à partir du ciment GU étudié ici. Pour indication, les deux mélanges ciment Portland-laitier, CEMI+L et GU+L, réalisés n'ont pas été mélangés par un dispositif assurant une bonne homogénéisation pour les essais de granulométrie laser (les quantités utilisées étaient trop faibles pour réaliser le mélange anhydre dans un malaxeur comme pour la réalisation des mortiers), aussi les valeurs sont purement qualitatives pour ces deux compositions. Cependant, les différents essais réalisés pour ces deux formulations restent assez faibles, en particulier pour le CEMI+L avec des écart-types inférieurs à 0,08%. Pour le mélange GU+L, les écart-types sont les plus importants obtenus pour l'ensemble des matériaux testés avec des écart-types compris entre 0,28% et 0,16% pour les diamètres 30,20 μm et 45,71 μm . Des écart-types plus importants ont également été observés sur le matériau GU pour les diamètres supérieurs à 45,71 μm avec des écart-types compris entre 0,12% et 0,16% pour les diamètres entre 45,71 μm et 79,45 μm .

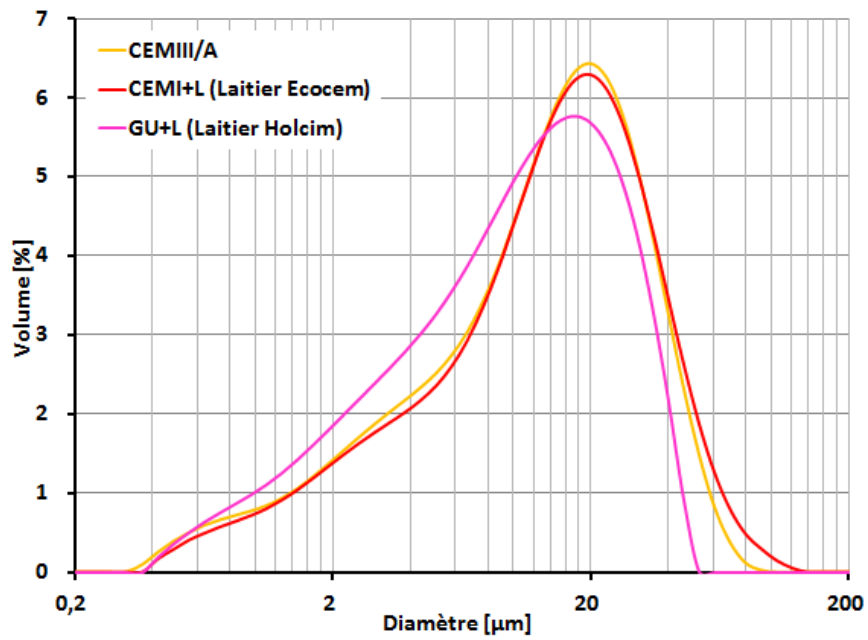


Figure 56. Distribution de la taille des particules des ciments mélangés

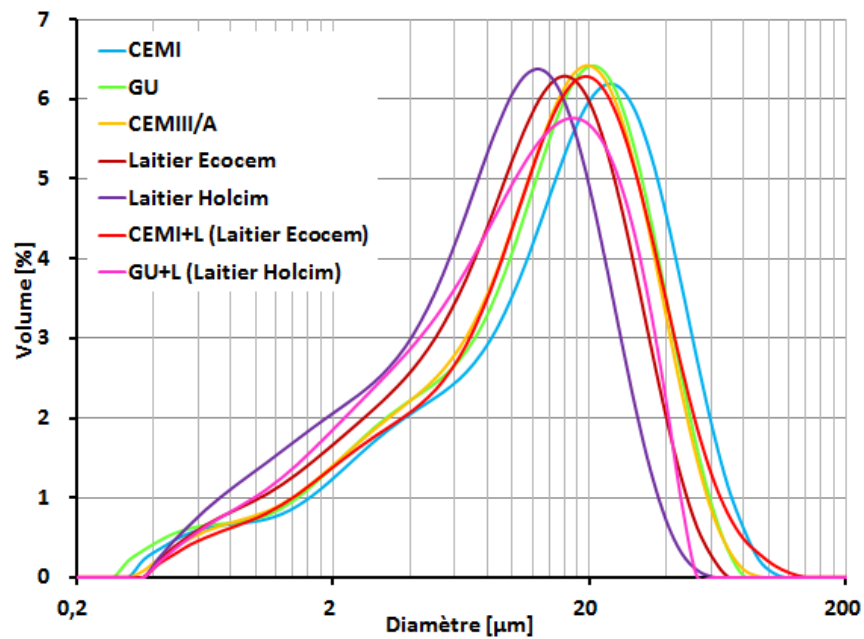


Figure 57. Distribution de la taille des particules de l'ensemble des matériaux cimentaires

Ces résultats sont à compléter par des résultats de surfaces spécifiques afin d'évaluer plus précisément la réactivité de ces matériaux.

III.3. Finesse de Blaine

La surface spécifique a été déterminée à partir de la méthode de la perméabilité à l'air dite méthode de Blaine. Les essais ont été réalisés en respectant la norme NF-EN-196-6. Les résultats obtenus pour les finesses de Blaine sont présentés dans le Tableau 13. Pour l'ensemble des échantillons, trois mesures ont été réalisées. La valeur présentée ici correspond à la moyenne de ces trois mesures.

Les résultats montrent une grande différence de finesse entre les deux ciments Portland. Le ciment GU possède une finesse de Blaine supérieure de 1678 cm²/g par rapport un ciment CEMI. La finesse étant souvent associée à une meilleure réactivité, ce résultat conforterait l'idée que le ciment GU serait plus réactif. Il en est de même pour le laitier où la différence entre matériaux d'Holcim d'origine canadienne et d'Ecocem provenant de France est importante (6146 cm²/g pour le laitier Holcim contre 4313 cm²/g pour le laitier Ecocem). Le laitier Holcim pourrait donc être plus réactif. Le CEMIII/A se situe entre le CEMI et le laitier Ecocem. On note cependant que sa valeur reste plus proche du laitier. En revanche le mélange ciment-laitier réalisé au laboratoire présente une finesse plus proche de celle du CEMI. Comme expliqué précédemment, le broyage en cimenterie pour le CEMIII/A peut expliquer cette finesse plus importante. Pour les deux formulations ciment+laitier mélangés, les finesses de Blaine sont entre les finesses de Blaine du ciment Portland et du laitier avec des valeurs respectives pour le CEMI+L et le GU+L de 3888 cm²/g et 5611 cm²/g.

Pour l'ensemble des résultats, les écart-types restent faibles vis-à-vis de l'ordre de grandeur de la finesse. Les deux écart-types les plus importants correspondent aux deux formulations réalisées au laboratoire (CEMI+L et GU+L).

Enfin, pour les trois matériaux CEMI, Laitier Ecocem et CEMIII/A, il est possible de comparer les mesures réalisées au laboratoire avec les données des fabricants. Dans les trois cas, les valeurs sont proches avec des différences comprises entre 2,7% et 5,4%.

Tableau 13. Finesse de Blaine pour l'ensemble des matériaux cimentaires étudiés

Matériau cimentaire	Finesse de Blaine [cm ² /g]	Ecart-type [cm ² /g]	Valeur fabricant [cm ² /g]
CEMI	3589	4	3492
GU	5267	9	
Laitier_Ecocem	4313	2	4500
Laitier_Holcim	6146	2	
CEMIII/A	4230	3	4253
CEMI+L	3888	24	
GU+L	5611	7	

III.4. Perte au feu

Pour les deux sables siliceux normalisés (NF-EN 196-1 et ASTM C778-13), les essais ont été réalisés dans un four pouvant atteindre une température de plus de 1000°C. Trois mesures (environ 7 g de sable) ont permis d'établir une valeur moyenne pour chaque sable. Les résultats sont présentés dans le Tableau 14.

Pour les matériaux cimentaires, les essais sont présentés dans le Tableau 15, ces valeurs ont été déterminées lors des essais de FRX.

Tableau 14. Perte au feu des sables normalisés NF et ASTM

Sables	Perte au feu moyenne [%]	Écart-type
Sable normalisé NF- EN 196-1	0,67	0,29
Sable normalisé d' « Ottawa » ASTM C778-13	0,20	0,07

Tableau 15. Perte au feu des matériaux cimentaires

Matériaux cimentaires	Perte au feu moyenne [%]
CEMI	1,43
Laitier Ecocem	2,98
CEMIII/A	0,65
GU	2,41
Laitier Holcim	4,09

III.5. Bilan

Cette étude préliminaire a permis de caractériser les différents matériaux qui sont utilisés par la suite : les deux ciments Portland CEMI et GU, les deux laitiers Ecocem (origine France) et Holcim (origine Canada), le ciment composé industriel CEMIII/A et les deux sables siliceux normalisés. Ces caractérisations serviront à analyser les résultats obtenus dans la suite de l'étude (degré d'hydratation, résistances à la compression, auto-cicatrisation).

Les analyses DRX ont montré des compositions classiques des ciments Portland CEMI et GU avec principalement du C_3S , C_2S , C_3A et C_4AF . Les laitiers présentent peu de pics cristallins, une bosse est visible sur le spectre témoignant de leur caractère amorphe. Le ciment CEMIII/A composé de clinker et de laitier possède un spectre où les phases cristallines du CEMI et la bosse du laitier sont visibles.

L'ensemble des matériaux cimentaires ont présentés des éléments chimiques similaires (principalement composés de calcium et de silice) mais avec des proportions différentes. Les laitiers et le CEMIII/A ont ainsi moins de calcium et d'avantage de silice. Ces trois matériaux disposent également de plus d'aluminium et de magnésium.

Les essais menés par granulométrie laser et perméabilité à l'air ont permis d'obtenir des informations sur la répartition granulométrique et la finesse de Blaine des cinq matériaux. Ils ont notamment montré que les matériaux de provenance canadienne (GU et Laitier Holcim) possèdent plus de particules fines et une finesse de Blaine plus importante que les matériaux français (CEMI, Laitier Ecocem). Un matériau plus fin est souvent associé à un matériau plus réactif. Cependant, ce critère n'est pas le seul pouvant témoigner de la réactivité des matériaux cimentaires. La composition chimique, mais également la part vitrifiée pour le laitier, sont des critères très importants pour définir la réactivité. Le calcul des différents indices d'hydraulicité définis dans la littérature pour le laitier ont notamment montré que le laitier Ecocem plus grossier répondait mieux à tous les critères contrairement au laitier Holcim. La réactivité de ces différents matériaux cimentaires sera vérifiée ultérieurement lors des mesures de degrés d'hydratation et des résistances à la compression.

CHAPITRE IV : SUIVI DE L'HYDRATATION DES MATÉRIAUX CIMENTAIRES

Il a été présenté en amont (Chapitre I) qu'une des causes expliquant l'auto-cicatrisation des matériaux cimentaires est la formation de nouveaux hydrates par hydratation des grains anhydres situés au niveau des bords de la fissure. Cette formation serait favorisée par une proportion d'anhydres importante dans la matrice le jour de la fissuration. Le contact eau-fissure permettrait alors la formation de produits refermant la fissure. La connaissance de l'avancement de l'hydratation des compositions cimentaires peut donc être un atout afin d'identifier leur potentiel d'auto-cicatrisation.

Il existe de nombreuses techniques permettant d'évaluer ou de suivre l'hydratation des matériaux cimentaires. Certaines d'entre elles permettent d'étudier la cinétique d'hydratation par le calcul du degré d'hydratation. Les techniques d'analyses thermiques (perte au feu, ATG-DTG, ATG-DSC) ou de calorimétrie fournissent des informations permettant de calculer ce critère. Ces méthodes présentent les avantages d'être facile à utiliser et rapide, elles permettent d'étudier les matériaux cimentaires dès le très jeune âge. La microscopie électronique à balayage permet également de calculer le degré d'hydratation, mais cette méthode nécessite un traitement d'images important. D'autres méthodes peuvent être également utilisées telles que la diffraction à rayons X et la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire. À l'échelle macroscopique, la cinétique d'hydratation peut être étudiée avec des essais de résistance à la compression ou de retrait chimique.

Afin de quantifier le potentiel d'auto-cicatrisation pour chacune des formulations de mortier (CEMI, CEMI+L, CEMIII/A, GU et GU+L), l'évolution de leurs hydratations a été suivie par trois de ces techniques : la thermogravimétrie (ATG-DTG), la calorimétrie semi-adiabatique et la résistance à la compression. Ces trois études ont été corrélées afin d'identifier les formulations possédant un potentiel d'auto-cicatrisation intéressant.

IV.1. Détermination du degré d'hydratation

IV.1.1. Méthodes de détermination

Le degré d'hydratation $\alpha(t)$ se définit comme le produit du degré d'avancement de la réaction d'hydratation (paramètre variant de 0 à 1) et le degré d'hydratation ultime (Éq. 24):

$$\alpha(t) = \xi(t) * \alpha_u \quad \text{Éq. 24}$$

Où $\alpha(t)$ correspond au degré d'hydratation, $\xi(t)$ au degré d'avancement et α_u au degré d'hydratation ultime.

Le degré d'avancement $\xi(t)$ correspond au rapport à l'instant t de la mesure d'hydratation (teneur en eau chimiquement liée ou quantité de chaleur dégagée mesurées au laboratoire) sur sa valeur à l'infini. Les différentes équations des degrés d'avancement dans le cas de la teneur en eau chimiquement liée et de la quantité de chaleur sont présentées ci-dessous (Éq. 25 et Éq. 26).

$$\xi(t) = \frac{w(t)}{w_\infty} \quad \text{Éq. 25}$$

$$\xi(t) = \frac{Q(t)}{Q_\infty} \quad \text{Éq. 26}$$

Où $\xi(t)$ correspond au degré d'avancement à l'instant t , $w(t)$ et $Q(t)$, la teneur en eau liée et la chaleur dégagée à l'instant t , w_∞ et Q_∞ , la teneur en eau liée à l'infini et la chaleur dégagée à l'infini.

Le degré d'hydratation ultime α_u prend en compte le fait que l'hydratation des matériaux cimentaires n'est jamais complète. L'hydratation s'arrête lorsqu'il n'y a plus assez d'espace dans la matrice pour que de nouveaux hydrates se développent ([Van Breugel, 1991]). Dans la littérature, ce paramètre se calcule le plus souvent à partir de la relation de Mills ([Mills, 1966]) pour les formulations à base de ciment Portland :

$$\alpha_u = \frac{1.031 * \frac{E}{C}}{0.194 + \frac{E}{C}} \quad \text{Éq. 27}$$

Où E/C correspond au rapport eau-ciment

[Schindler, 2003], sur la base de cette équation, ajoute deux termes pour prendre en compte des additions de cendres volantes et/ou de laitier dans la formulation.

$$\alpha_u = \frac{1.031 * \frac{E}{L}}{0.194 + \frac{E}{L}} + 0.50 * p_{CV} + 0.30 * p_{laitier} \quad \text{Éq. 28}$$

Où E/L correspond au rapport eau-liant (water-cementitious materials ratio), p_{CV} et $p_{laitier}$ sont respectivement les pourcentages en cendres volantes et en laitier dans les formulations. Le paramètre α_u doit être inférieur à 1. Les résultats obtenus pour les mortiers sont présentés dans le Tableau 16 :

Tableau 16. Degré d'hydratation ultime pour les cinq formulations

Formulation	$\alpha_u[-]$
CEMI	0,74
CEMI+L	0,90
CEMIII/A	0,93
GU	0,74
GU+L	0,90

IV.1.1.1. La mesure au laboratoire : $w(t)$ et $Q(t)$

IV.1.1.1.1. La teneur en eau liée par la thermogravimétrie $w(t)$

La thermogravimétrie est une technique expérimentale consistant à mesurer la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température qui lui est appliquée. Dans notre cas, l'analyse thermique est réalisée entre notre échantillon et un échantillon de référence (creuset en alumine vide). Cette analyse est alors appelée analyse thermique différentielle où la différence de température entre l'échantillon et la référence permet d'identifier toute modification de l'échantillon lorsqu'il est soumis à une loi de variation de température (issu de la [méthode d'essai n°58, LCPC]). Pour exploiter plus facilement les courbes issues de la thermogravimétrie, sa dérivée est utilisée, elle est noté DTG. Il est alors possible d'identifier les phases qui ont entraînés des pics endothermiques ou exothermiques. Une courbe typique de thermogravimétrie et sa dérivée sont présentées sur la Figure 58.

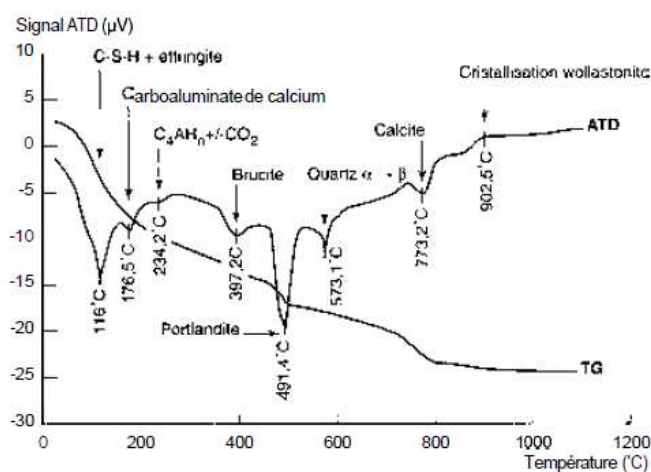


Figure 58. Courbe de thermogravimétrie et sa dérivée ATG-DTG ([méthode d'essai n°58, LCPC])

➤ Préparation des échantillons

Pour cet essai, le mortier a été coulé dans des moules cubiques 5x5x5 cm³. Trois cubes ont été préparés pour chaque formulation. Les éprouvettes sont décoffrées à deux jours puis stockées dans une chambre humide (23°C, 99% H.R.) pour les éprouvettes GU et GU+L et sous eau pour les formulations CEMI, CEMI+L et CEMIII/A jusqu'au jour de l'essai. Dans la littérature, certains auteurs réalisent des arrêts d'hydratation au jour d'étude souhaité. Ces arrêts d'hydratation consistent souvent à réaliser une substitution de l'eau libre contenue dans le matériau par des produits chimiques tel que de l'éthanol

([Darquennes, 2009]) ou le méthanol ([Pane, 2005], [Gruyaert, 2011]). Ces processus ont l'inconvénient de pouvoir entraîner une modification de la matrice cimentaire. Une technique n'engendrant pas de modifications chimiques des échantillons est la cryogénisation ([Kolani, 2013]). Cette dernière méthode consiste à passer les échantillons sous azote liquide à -196°C afin solidifier l'eau libre. Les échantillons doivent ensuite être conservés dans un congélateur pour éviter la reprise de l'hydratation par fusion de l'eau ([Kolani, 2013]). Pour éviter les inconvénients liés à ces différentes méthodes, aucun traitement n'a été appliqué aux mortiers de cette étude. Les mortiers sont broyés quelques minutes avant d'être mis dans l'ATG à l'âge souhaité. Le jour de l'essai, une partie de l'échantillon est fracturée afin d'extraire des éléments au cœur de l'éprouvette afin de s'affranchir des effets de bords. Environ 2 g de matières sont broyées puis 60 mg sont rapidement introduits dans un creuset en alumine placé dans le dispositif de thermogravimétrie.

➤ Déroulement de l'essai

La consigne de température démarre à la température de la pièce entre 20°C et 25°C puis augmente à une vitesse de 10°C.min⁻¹ jusqu'à atteindre 1000°C. L'ensemble de l'essai se réalise sous atmosphère inerte (argon).

Les âges testés pour l'ensemble des formulations sont 2, 3, 7, 14, 28 et 90 jours.

➤ Exploitation des résultats

Avant de calculer le degré d'hydratation, il est nécessaire de déterminer la teneur en eau chimiquement liée $w(t)$ pour chaque âge testé. Une courbe type ATG-DTG obtenue pour la formulation CEMI à 2 jours est présentée en Figure 59. La courbe ATG y est représentée en vert tandis que la DTG est en bleue. Différents pics sont observés pour la courbe DTG correspondant à un changement d'état pour une ou plusieurs phases de la matrice cimentaire. Trois pics sont principalement visibles pour les matériaux cimentaires :

- Entre [105°C – 400°C] : départ de l'eau liée dans les hydrates tels que AFm, AFt, C-S-H. Il correspond principalement à la déshydratation de C-S-H sera pris en compte dans la détermination de la teneur en eau liée aux hydrates;
- Entre [400°C – 600°C] : déshydroxylation de la portlandite. Cette réaction engendre une libération de l'eau liée à la portlandite (Éq. 29);



Cette valeur sera également prise en compte dans la détermination de l'eau liée aux hydrates ;

- Entre [600°C – 880°C] : décarbonatation du carbonate de calcium. Cette réaction n'entraîne pas de départ d'eau liée, il n'intervient pas dans le calcul de la teneur en eau liée mais doit être substitué à la perte en masse ayant lieu entre 105°C et 1000°C (Éq. 30).



Le choix du début de la déshydratation des hydrates à 105°C est un choix subjectif. Il correspond à la température à laquelle on suppose que toute l'eau libre contenue dans les pores s'est évaporée. Dans la littérature, le choix pour ce paramètre varie entre 105°C et 150°C ([Mounanga, 2004] ; [Gruyaert, 2011] ; [Darquennes, 2013]). [Pane, 2005] a choisi dans son étude 140°C car il explique que l'eau

distillée commence à bouillir à 100°C et s'est complètement transformée en gaz à 140°C. Il suppose que l'eau libre dans les pores a le même comportement. Cependant, il explique que l'erreur induite par le choix entre 105°C et 140°C est négligeable. Ainsi, dans notre étude la valeur de 105°C a été retenue. Si certes, il peut rester une partie d'eau libre dans les pores, il permet de prendre en compte la déshydratation des C-S-H dès son amorçage (autour de 116°C [méthode d'essai n°58, LCPC]). La prise en compte du départ de l'eau libre après cette température peut entraîner une sous-estimation la teneur en eau chimiquement liée au C-S-H.

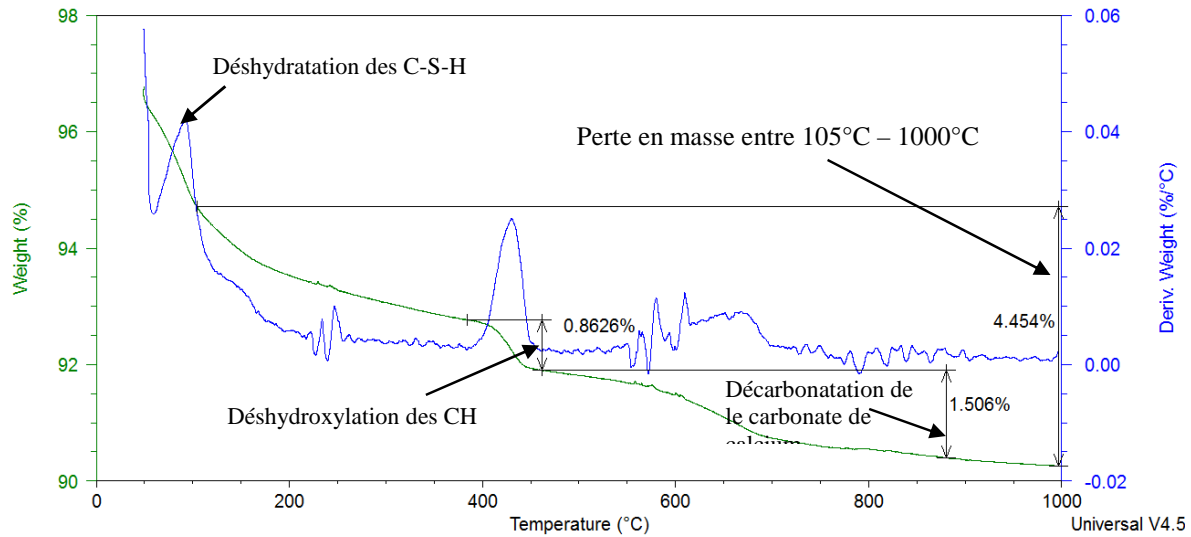


Figure 59. Courbes ATG-DTG pour CEMI à 2 jours

Finalement, la formule choisie pour calculer la teneur en eau liée à partir des courbes d'ATG-DTG est décrite ci-dessous (Éq. 31). Elle est inspirée des travaux de [Popic, 2010] (travaux réalisés par perte au feu).

$$w(t) = \frac{|\Delta m_{105 \rightarrow 1000^\circ\text{C}}(t)| - |\Delta m_{600 \rightarrow 880^\circ\text{C}}(t)| - m_{\text{sable}} * PAF_{\text{sable}} - \sum m_k PAF_k}{m_l + m_{\text{sable}} * PAF_{\text{sable}}} \quad \text{Éq. 31}$$

Où :

- $\Delta m_{105^\circ\text{C} \rightarrow 1000^\circ\text{C}}$: correspond à la perte totale de masse de l'échantillon [g] ;
- $\Delta m_{600^\circ\text{C} \rightarrow 880^\circ\text{C}}$: décarbonatation qui n'est pas à prendre en compte dans le degré d'hydratation [g] ;
- m_{sable} : masse de sable dans l'échantillon [g];
- m_k : masse du matériau k dans l'échantillon [g];
- m_l : masse de liant dans l'échantillon [g];
- PAF_{sable} : perte au feu du sable [%];
- PAF_k : perte au feu du matériau k [%];

IV.1.1.1.2. La quantité de chaleur dégagée $Q(t)$ par calorimétrie semi-adiabatique

Dans l'essai de calorimétrie semi-adiabatique (bouteille Langavant), la température à l'intérieur d'une éprouvette de mortier ($\Phi = 7$ cm, $h = 16$ cm) est mesurée dès son coulage à l'aide d'un thermocouple. L'essai est maintenu jusqu'à ce que la température de l'éprouvette atteigne la température de la salle. Un thermocouple à l'extérieur du calorimètre permet de mesurer la température ambiante. L'essai est réalisé selon la norme NF EN 196-9.

La quantité de chaleur dégagée $Q(t)$ est calculée à partir des informations de temps et de température par la formule proposée par [D'Aloia, 1998] (Éq. 32) :

$$Q(t) = \frac{C_{totale}}{m_l} * (\theta(t) - \theta_0) + \frac{1}{m_l} * \int_0^t \alpha_c * \theta(u) du \quad \text{Éq. 32}$$

Où $Q(t)$ est la quantité de chaleur dégagée en $J.kg^{-1}$, C_{totale} la capacité calorifique en $J.^{\circ}C^{-1}$, $\theta(t)$ la différence de température à l'instant t avec un calorimètre de référence en $^{\circ}C$, θ_0 la différence de température à l'instant initial avec un calorimètre de référence en $^{\circ}C$, m_l la masse de liant en kg, α_c le coefficient de déperditions thermiques.

Cette formule prend donc en compte la chaleur dégagée par le mortier et la chaleur perdue par la bouteille Langavant (essai semi-adiabatique).

Les différents paramètres de l'équation sont déterminés par :

- La capacité calorifique totale C_{totale} (Éq. 33) : est calculée à partir de la composition du liant par la formule décrite ci-dessous. Ce choix est en partie erroné car la capacité calorifique évolue en cours de prise ([D'Aloia, 1998]) par modification de l'état de l'eau dans le mortier passant de l'état libre à l'état lié. Par souci de simplification, elle a été prise constante.

$$C_{totale} = \sum C_i * m_i + \mu \quad \text{Éq. 33}$$

Où C_i est la capacité calorifique de chaque élément composant le mortier en $J.kg^{-1}.^{\circ}C^{-1}$, m_i la masse de chaque élément en kg et μ la capacité calorifique du calorimètre en $J.^{\circ}C^{-1}$.

Les capacités calorifiques décrites par [D'Aloia, 1998] pour le ciment Portland, les granulats et l'eau sont présentés dans le Tableau 17. [Harbour, 2008] présente une valeur de capacité calorifique pour le laitier. L'ensemble de ces valeurs utilisées dans notre étude est dans le Tableau 17 :

Tableau 17. Capacités calorifiques des différents éléments du mortier ([D'Aloia, 1998], [Harbour, 2008])

Élément	$C_i [J.kg^{-1}.^{\circ}C^{-1}]$
Ciment Portland	750
Granulats	750
Eau	3760
Laitier	780

Deux calorimètres semi-adiabatiques ont été utilisés dans l'étude dont les capacités calorifiques μ sont $580 J.kg^{-1}.^{\circ}C^{-1}$ et $664 J.kg^{-1}.^{\circ}C^{-1}$.

Ensuite, le coefficient de déperditions thermiques se calcule à partir d'une loi linéaire (Éq. 34):

$$\alpha_c = A + B * \theta(t) \quad \text{Éq. 34}$$

Où A et B sont des paramètres du calorimètre déterminés lors de son étalonnage (méthode définie dans la norme NF-EN 196-9).

IV.1.1.2. La mesure à l'infini : w_∞ et Q_∞

La détermination des teneurs en eau chimiquement liée à l'infini et de quantités de chaleur dégagée à l'infini permet d'estimer l'avancement de l'hydratation des mortiers par rapport à l'instant t. Plusieurs méthodes sont utilisées dans la littérature pour les estimer :

- Méthode de Bogue : les formules de Bogue consistent à déterminer les valeurs à l'infini en sommant les valeurs pour chaque composé du ciment (C_3S , C_2S , C_3A et C_4AF) par leur pourcentage respectif dans la formulation (Éq. 35 et Éq. 36).

$$w_\infty = \sum w_i * \% \text{composés du ciment} \quad \text{Éq. 35}$$

$$Q_\infty = \sum q_i * \% \text{composés du ciment} \quad \text{Éq. 36}$$

Où w_i et q_i sont la teneur en eau chimiquement liée à l'infini et la chaleur d'hydratation des phases pures du ciment.

Plusieurs auteurs proposent dans la littérature des valeurs pour w_i ([Mounanga, 2003]) et q_i ([Kishi, 1995], [Mounanga, 2008]). La limite de cette méthode est qu'elle ne s'applique par nécessairement bien aux ciments composés (manque d'informations pour w_i et q_i).

- Méthode des valeurs maximales : consiste à utiliser la teneur en eau chimiquement liée et le dégagement de chaleur maximaux, à partir des valeurs expérimentales obtenues ([Darquennes, 2009]). L'hydratation des matériaux cimentaires allant souvent bien au-delà de l'échelle de temps mesurée au laboratoire, cette méthode peut sous-estimer les valeurs w_∞ et Q_∞ à l'infini. On parle alors d'un degré d'avancement et non d'un degré d'hydratation ;
- Méthode par extrapolation : détermine w_∞ et Q_∞ en extrapolant les courbes expérimentales à partir d'un modèle ([Schindler, 2003], [Pane, 2005]). Le modèle de [Pane, 2005] à trois paramètres est un modèle efficace permettant de modéliser l'hydratation et d'en déduire les valeurs à l'infini ;
- Méthode expérimentale : consiste à déterminer les valeurs à l'infini expérimentalement. [Bentz, 1995] propose notamment une méthode permettant de déterminer w_∞ . La méthode consiste à réaliser un coulis de $E/L = 3$ et de la placer dans une bouteille étanche avec 50% de billes métalliques à l'intérieur. Ce système est mis en rotation pendant 56 jours (Figure 60). Les billes permettant d'empêcher la formation d'agglomérats afin que l'eau soit totalement utilisée pour l'hydratation des matériaux anhydres. Le fort rapport E/L permet d'atteindre l'hydratation complète des grains. Après 56 jours, des essais de perte au feu ([Popic, 2010]) ou de thermogravimétrie permettent de connaître la teneur en eau chimiquement liée à l'infini, l'hydratation des grains étant considérée complète.



Figure 60. Coulis sur rouleaux rotatifs pour déterminer w_∞

Afin de s'approcher au mieux des valeurs de w_∞ et Q_∞ correspondant aux matériaux utilisés, il est préférable, si possible, de les déterminer par une méthode expérimentale. Sinon, les méthodes de Bogue et d'extrapolation permettent de déterminer des valeurs à l'infini en se basant sur les caractéristiques du matériau brut ou sur les mesures expérimentales. Elles permettent d'estimer une valeur propre à chaque formulation. Dans notre étude, il a été possible de déterminer w_∞ expérimentalement par la méthode proposée par [Bentz, 1995] et décrite ci-après. Les quatre méthodes ont cependant été comparées afin de juger de l'efficacité de la méthode expérimentale. Pour la calorimétrie semi-adiabatique, Q_∞ a été déterminé par la méthode de Bogue et les valeurs de Q_∞ pour le laitier fournies par [Kishi, 1995].

IV.1.1.2.1. La teneur en eau liée à l'infini w_∞

Dans un premier temps, afin de comparer les quatre méthodes décrites ci-dessus, le degré d'avancement du CEMI a été calculé à partir des quatre valeurs de w_∞ déterminées. Ces quatre teneurs en eau chimiquement liée à l'infini sont données dans le Tableau 18. Les résultats sont présentés sur la Figure 61.

Tableau 18. Comparaison des méthodes de détermination de la teneur en eau liée à l'infini pour le CEMI

Formulation	$w_\infty [\cdot 10^{-2} \text{ g/g}_{\text{laitier}}]$
Méthode 1 : Bogue	28,57
Méthode 2 : w_{max}	23,23
Méthode 3 : extrapolation	$23,26 \pm 0,97$
Méthode 4 : expérimentale	$22,90 \pm 0,06$

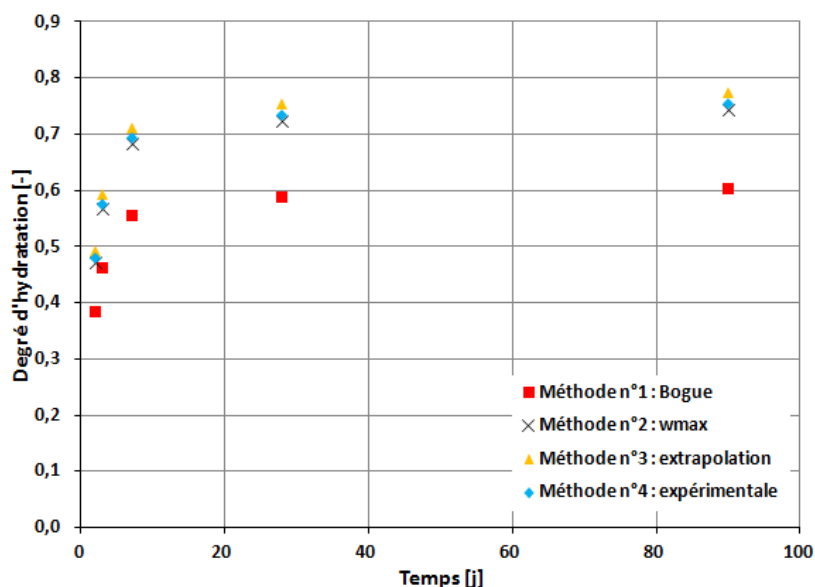


Figure 61. Comparaison graphique des quatre méthodes pour déterminer la teneur en eau chimiquement liée à l'infini

Cette comparaison montre que les méthodes de calcul à partir de la teneur en eau chimiquement liée maximale, la teneur en eau chimiquement liée par extrapolation et la méthode expérimentale présentent des résultats très proches avec des valeurs respectives de $23,23 \cdot 10^{-2} \text{ g/g}_{\text{liant}}$; $22,28 \cdot 10^{-2} \text{ g/g}_{\text{liant}}$ et $22,90 \cdot 10^{-2} \text{ g/g}_{\text{liant}}$. En revanche, la méthode des Bogue même pour un matériau à base de ciment Portland présente un résultat éloigné des trois autres méthodes ($28,57 \cdot 10^{-2} \text{ g/g}_{\text{liant}}$). Ainsi, il semble que la méthode expérimentale bien que réalisée à partir de coulis et non pas de mortier présente des résultats proches des méthodes 2 et 3 qui sont efficaces pour estimer la teneur en eau chimiquement liée à l'infini des formulations à base de ciment Portland. Les degrés d'hydratation obtenus avec ces trois méthodes se situent compris entre 0,74 et 0,77. Ces valeurs sont proches de celles de [Darquennes, 2009] et [Popic, 2010] sur des formulations à base de ciment Portland et pour des E/C de 0,5. Ainsi, ils confirment l'efficacité de la méthode expérimentale pour déterminer la teneur en eau chimiquement liée à l'infini.

La comparaison de ces méthodes a également été réalisée pour la formulation CEMIII/A contenant du laitier de haut-fourneau. Les résultats de teneur en eau chimiquement liée à l'infini sont présentés dans le Tableau 19. La formule de Bogue n'étant pas adaptée pour les formulations contenant du laitier de haut-fourneau, elle n'a pas été étudiée pour le CEMIII/A. Les résultats (Tableau 19) montrent que comparé à l'expérimentale ($21,70 \cdot 10^{-2} \text{ g/g}_{\text{liant}}$), les méthodes 2 ($15,72 \cdot 10^{-2} \text{ g/g}_{\text{liant}}$) et 3 ($18,55 \cdot 10^{-2} \text{ g/g}_{\text{liant}}$) sous-estiment la teneur en eau liée à l'infini du CEMIII/A. Ces valeurs s'expliquent par une cinétique d'hydratation plus lente du CEMIII/A qui à 90 jours (date finale de l'essai) n'a pas encore atteint une hydratation proche de son hydratation finale au contraire du CEMI. Les méthodes 2 et 3 se basant sur l'exploitation des points finaux de la courbe expérimentale s'achevant à 90 jours, ils ne peuvent pas prédire correctement la teneur en eau liée à l'infini du CEMIII/A. Ainsi, les limites de ces deux méthodes concernant des matériaux avec du laitier de haut-fourneau montrent l'efficacité de la méthode expérimentale pour étudier la teneur en eau liée à l'infini.

Tableau 19. Comparaison des méthodes de détermination de la teneur en eau liée à l'infini pour le CEMIII/A

Formulation	$w_{\infty} [\cdot 10^{-2} \text{ g/g}_{\text{liant}}]$
Méthode 2 : w_{max}	$15,72 \pm 0,66$
Méthode 3 : extrapolation	$18,55 \pm 0,89$
Méthode 4 : expérimentale	$21,70 \pm 0,11$

Par la suite, les teneurs en eau liée à l'infini pour les calculs de degré d'hydratation seront celles obtenues par l'étude expérimentale. Les valeurs moyennes obtenues pour les cinq formulations sont présentées dans le Tableau 20. Ces valeurs sont dans les mêmes ordres de grandeurs que celles proposées par [Pane, 2005] (entre 0,23 et 0,25 g/g_{liant} pour le ciment Portland) et [Popic, 2010] (0,23 g/g_{liant} pour le ciment Portland et 0,21 g/g_{liant} pour le mélange 50% de ciment Portland et 50% de laitier). Il est précisé que pour un rapport E/L de 3, il est possible que l'hydratation ne soit pas complète notamment pour les formulations au laitier de haut-fourneau. La vérification de l'hydratation complète n'a pas pu être vérifiée au cours du projet. Cependant, cette méthode de mesure reste la plus adaptée pour obtenir une information sur la teneur en eau liée à l'infini des formulations avec laitier de haut-fourneau.

Tableau 20. Teneur en eau liée à l'infini moyenne

Formulation	$w_{\infty} [10^{-2} \text{ g/g}_{\text{liant}}]$
CEMI	$22,90 \pm 0,06$
CEMI+L	$20,45 \pm 0,37$
CEMIII/A	$21,70 \pm 0,11$
GU	$25,99 \pm 0,75$
GU+L	$20,51 \pm 0,52$

IV.1.1.2.2. La quantité de chaleur dégagée à l'infini Q_{∞} ,

Enfin, comme il a été vu en amont, il est nécessaire de connaître la quantité de chaleur dégagée à l'infini Q_{∞} afin de calculer le degré d'avancement et le degré d'hydratation. Pour l'étude de la calorimétrie, Q_{∞} a été calculé à partir des données fournies par [Mounanga, 2008]. Ce dernier a rassemblé dans son étude un grand nombre de valeurs de Q_{∞} données dans la littérature pour les différents composés du ciment (C_3S , C_2S , C_3A , C_4AF) ou encore pour le laitier ([Kishi, 1995]). Ensuite à partir d'un calcul de type Bogue, Q_{∞} se détermine par l'Éq. 37:

$$Q_{\infty} = \sum q_i * \% \text{composés du liant} \quad \text{Éq. 37}$$

Où q_i est la chaleur d'hydratation des phases pures.

Les valeurs moyennes proposées par [Mounanga, 2008] pour les composés du ciment et par [Kishi, 1995] pour le laitier sont résumées dans le Tableau 21:

Tableau 21. Capacités calorifiques des composés cimentaires et du laitier ([Mounanga, 2008], [Kishi, 1995])

Composé	q_i [J.g _{liant} ⁻¹]
C₃S	512,5
C₂S	259,5
C₃A	1046,5
C₄AF	392,7
Laitier	461

Finalement, les valeurs obtenues pour Q_∞ sont :

Tableau 22. Valeurs de la quantité de chaleur dégagée à l'infini Q_∞ pour les cinq formulations

Formulation	Q_∞ [J.g _{liant} ⁻¹]
CEMI	537
CEMI+L	501
CEMIII/A	487
GU	477
GU+L	469

IV.1.2. Degré d'hydratation et thermogravimétrie

Les résultats obtenus par ATG-DTG sont présentés dans cette partie. Dans un premier temps, les teneurs en eau chimiquement liée seront présentées, puis les résultats pour les degrés d'avancement et d'hydratation.

IV.1.2.1. La teneur en eau liée

L'évolution de la teneur en eau liée pour l'ensemble des formulations est présentée en Figure 62. Dans l'ensemble, une bonne répétabilité des mesures est observée. Trois mesures ont été réalisées pour l'ensemble des formulations à chaque essai. Les écart-types sont compris entre $0,05.10^{-2}$ g/g_{liant} et $1,00.10^{-2}$ g/g_{liant} pour une moyenne de $0,47.10^{-2}$ g/g_{liant}.

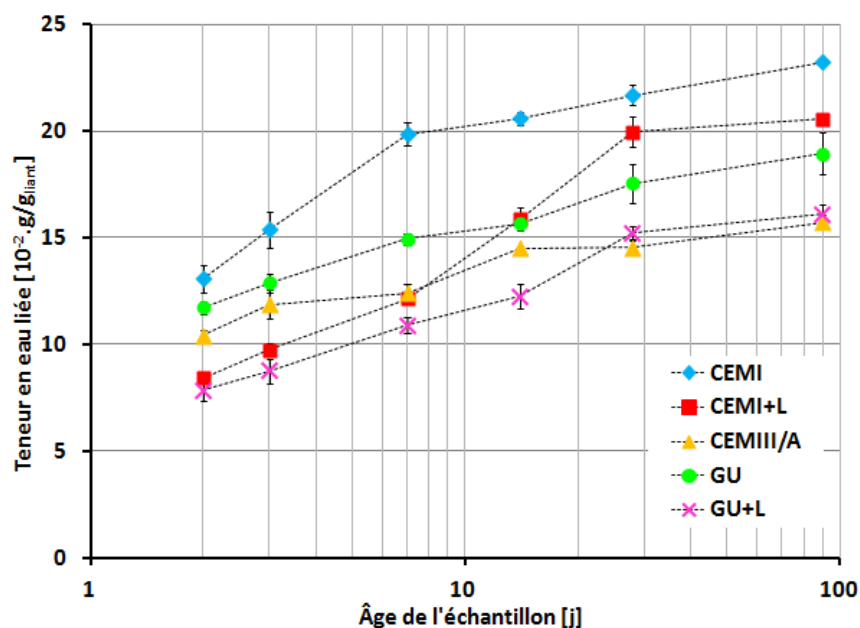


Figure 62. Évolution de la teneur à eau liée en fonction du temps pour les cinq formulations

Au deuxième jour d'hydratation, les deux formulations avec ciment Portland (CEMI et GU) présentent des teneurs en eau chimiquement liée supérieures aux autres formulations. Le CEMI et le GU possèdent respectivement $13,1 \cdot 10^{-2} \text{ g/g}_{\text{liait}}$ et $11,7 \cdot 10^{-2} \text{ g/g}_{\text{liait}}$ d'eau chimiquement liée comparées à $10,4 \cdot 10^{-2} \text{ g/g}_{\text{liait}}$, $8,4 \cdot 10^{-2} \text{ g/g}_{\text{liait}}$ et $7,8 \cdot 10^{-2} \text{ g/g}_{\text{liait}}$ pour les formulations avec laitier (CEMIII/A, CEMI+L et GU+L). Elles témoignent de l'hydratation plus rapide du ciment Portland comparé au laitier de haut fourneau ([Regourd, 2004]). On constate que le CEMI s'est hydraté plus rapidement que le GU. Ainsi, bien que les résultats précédents indiquent une plus grande finesse pour le GU et donc une potentielle meilleure réactivité, on observe que la finesse ne suffit comme indicateur de réactivité. La plus grande quantité de CaO dans le CEMI (résultats FRX Tableau 11 : 64,9% pour CEMI et 62,8% pour GU) peut expliquer partiellement ces résultats (liaison Ca-O (énergie de dissociation : 464 kJ.mol^{-1}) étant plus facile à rompre que la liaison Si-O (énergie de dissociation : 798 kJ.mol^{-1}), on pourra retrouver en solution plus de Ca^{2+} pour le CEMI, [Vanhamme, 2011]). La plus grande disponibilité d'ions calcium permet de former des silicates de calcium hydratés et de la portlandite en plus grande quantité. La comparaison des formulations avec laitier de haut-fourneau montre une teneur en eau liée plus importante pour le CEMIII/A ($10,4 \cdot 10^{-2} \text{ g/g}_{\text{liait}}$) que pour les ciments mélangés CEMI+L ($8,4 \cdot 10^{-2} \text{ g/g}_{\text{liait}}$) et GU+L ($7,8 \cdot 10^{-2} \text{ g/g}_{\text{liait}}$). Bien que le CEMIII/A possède plus de laitier que les deux autres formulations, sa plus grande finesse (Tableau 13) peut lui permettre d'être plus réactif. La dissolution du clinker est accélérée grâce à sa plus grande finesse. Elle conduit à une formation plus rapide de portlandite et donc à la réaction d'hydratation du laitier également plus rapide. La plus grande quantité d'activateurs sulfatiques (gypse et anhydrite, Tableau 11) pour cette formulation peut permettre également une dissolution plus rapide du laitier et donc une formation rapide de C-S-H par le laitier.

Après 3 jours d'hydratation, le CEMI continue son hydratation et reste la formulation avec le plus grande teneur en eau chimiquement liée ($15,4 \cdot 10^{-2} \text{ g/g}_{\text{liait}}$, augmentation de $2,3 \cdot 10^{-2} \text{ g/g}_{\text{liait}}$). La formulation GU atteint une teneur en eau chimiquement liée de $12,9 \cdot 10^{-2} \text{ g/g}_{\text{liait}}$ (augmentation : $1,2 \cdot 10^{-2} \text{ g/g}_{\text{liait}}$) confirmant la plus faible réactivité du ciment GU. La formulation CEMIII/A et CEMI+L présentent un accroissement similaire ($+1,4 \cdot 10^{-2} \text{ g/g}_{\text{liait}}$ pour les deux formulations) avec à 3 jours des

teneurs en eau liée respectives de $11,8 \cdot 10^{-2} \text{ g/g}_{\text{liant}}$ et $9,8 \cdot 10^{-2} \text{ g/g}_{\text{liant}}$. Enfin, la teneur en eau chimiquement liée du GU+L augmente plus faiblement de $0,9 \cdot 10^{-2} \text{ g/g}_{\text{liant}}$ soit une teneur en eau chimiquement liée de $8,7 \cdot 10^{-2} \text{ g/g}_{\text{liant}}$.

Au 7^{ème} jour d'hydratation, les deux formulations au ciment Portland gardent une teneur en eau chimiquement liée supérieure à celles des matériaux composés avec une augmentation par rapport au jour 3 de $4,5 \cdot 10^{-2} \text{ g/g}_{\text{liant}}$ pour le CEMI et $2,1 \cdot 10^{-2} \text{ g/g}_{\text{liant}}$ pour le GU. Ainsi, l'augmentation est croissante pour le CEMI et pour le GU. L'écart est cependant important entre les deux formulations où le CEMI se montre toujours plus réactif. Pour le CEMIII/A, on constate une faible augmentation de la teneur en eau liée de $0,5 \cdot 10^{-2} \text{ g/g}_{\text{liant}}$. Ainsi, l'hydratation du CEMIII/A évolue plus doucement à partir du 3^{ème} jour. En revanche, les deux autres formulations avec laitier continuent d'augmenter avec des teneurs en eau liée respectives de $12,2 \cdot 10^{-2} \text{ g/g}_{\text{liant}}$ ($+2,4 \cdot 10^{-2} \text{ g/g}_{\text{liant}}$) pour le CEMI+L et $10,9 \cdot 10^{-2} \text{ g/g}_{\text{liant}}$ ($+2,2 \cdot 10^{-2} \text{ g/g}_{\text{liant}}$) pour le GU+L.

Le 14^{ème} jour, l'évolution de l'hydratation du CEMI commence à ralentir ($20,6 \cdot 10^{-2} \text{ g/g}_{\text{liant}}$). La même tendance est observée pour le GU ($15,7 \cdot 10^{-2} \text{ g/g}_{\text{liant}}$). La comparaison des formulations au laitier montre que le CEMI+L continue de s'hydrater (augmentation de $3,7 \cdot 10^{-2} \text{ g/g}_{\text{liant}}$) dépassant la teneur en eau chimiquement liée du GU, du CEMIII/A ($14,5 \cdot 10^{-2} \text{ g/g}_{\text{liant}}$) et du GU+L ($12,3 \cdot 10^{-2} \text{ g/g}_{\text{liant}}$). Cette augmentation peut être liée à l'accélération de l'hydratation du laitier. On remarque que le CEMIII/A possédait une meilleure réactivité lors des premiers jours de l'hydratation, cette capacité s'essouffle dans le temps alors que les ciments mélangés en laboratoire conservent une évolution de l'hydratation constante dans le temps.

Après 28 jours d'hydratation, le CEMI continue d'évoluer plus lentement ($21,7 \cdot 10^{-2} \text{ g/g}_{\text{liant}}$). En revanche, le CEMI+L présente une forte augmentation de la teneur en eau chimiquement liée de $4,1 \cdot 10^{-2} \text{ g/g}_{\text{liant}}$ dépassant ainsi la teneur en eau chimiquement liée du GU. Le GU+L continue également d'augmenter d'une valeur de $3,0 \cdot 10^{-2} \text{ g/g}_{\text{liant}}$. Ces deux augmentations sont les plus fortes augmentations observées pour les deux ciments au laitier mélangés. Elles peuvent correspondre au départ et/ou à la poursuite de l'hydratation du laitier. La teneur en eau chimiquement liée du CEMIII/A augmente très faiblement de $0,03 \cdot 10^{-2} \text{ g/g}_{\text{liant}}$ confirmant le ralentissement de son hydratation.

Enfin à 90 jours d'hydratation, l'ensemble des valeurs de teneur en eau chimiquement liée augmentent faiblement avec des valeurs respectives pour le CEMI, le CEMIII/A, le CEMI+L, le GU et le GU+L de $1,6 \cdot 10^{-2} \text{ g/g}_{\text{liant}}$, $1,2 \cdot 10^{-2} \text{ g/g}_{\text{liant}}$, $0,6 \cdot 10^{-2} \text{ g/g}_{\text{liant}}$, $1,4 \cdot 10^{-2} \text{ g/g}_{\text{liant}}$ et $0,9 \cdot 10^{-2} \text{ g/g}_{\text{liant}}$.

IV.1.2.2. Degré d'avancement

Avant de comparer les degrés d'hydratation comparons les degrés d'avancement (Éq. 25) correspondant au rapport de la teneur en eau liée sur la teneur en eau chimiquement liée à l'infini (déterminée expérimentalement) (Figure 63).

Dans un premier temps on remarque que, tout comme l'évolution de la teneur en eau chimiquement liée, les formulations CEMI, GU et CEMIII/A présentent un degré d'avancement supérieur aux autres formulations jusqu'à 7 jours d'hydratation. Entre 3 et 7 jours, le degré d'avancement du CEMIII/A ralentit passant de 0,55 à 0,57 contre 0,48 à 0,55 entre 2 et 3 jours. À 7 jours, le degré d'avancement du CEMI+L dépasse celui du CEMIII/A atteignant 0,59. Les deux formulations GU et GU+L ont des

comportements similaires jusqu'à 14 jours d'hydratation, avec des écarts de degrés d'avancement inférieurs à 0,04 pour les 4 dates testés. Entre 7 et 28 jours, le CEMI+L connaît une forte augmentation du degré d'avancement (0,98 soit + 0,38). Il dépasse ainsi le CEMI qui, à 28 jours, à un degré d'avancement de 0,95. À ce même âge, le degré d'avancement du GU+L dépasse celle du CEMIII/A atteignant 0,72 contre 0,67. En revanche, la progression des degrés d'avancement du CEMIII/A et du GU est faible entre 7 et 28 jours (respectivement 0,10 et 0,08). Enfin, à 90 jours, seules les formulations de CEMI et CEMI+L atteignent un degré d'avancement total. Le GU+L, CEMIII/A et GU atteignent respectivement 0,76, 0,72 et 0,66.

Ainsi, la plus forte progression observée pour le degré d'avancement est pour le CEMI+L qui passe d'un degré d'avancement de 0,41 à 2 jours à 1,00 à 90 jours. Cette progression est particulièrement importante entre 7 et 90 jours où l'on peut supposer l'accélération de l'hydratation du laitier qui a nécessité une formation suffisante de portlandite et un pH élevé pour le dissoudre. Une évolution assez similaire est observée pour les formulations de GU et GU+L. Ainsi malgré la présence de laitier dans le GU+L, son avancement est similaire au GU. Cependant, il atteint un degré d'avancement supérieur au GU à partir de 28 jours témoignant peut-être une meilleure hydratation de ce produit. La formulation de CEMIII/A connaît la plus faible évolution de degré d'avancement entre 2 et 90 jours passant de 0,48 à 0,72. Malgré un degré d'avancement plus rapide lors des trois premiers jours, sa progression est plus lente après cette date. Son potentiel d'hydratation à partir de 7 jours semble un peu moins intéressant comparé aux autres formulations.

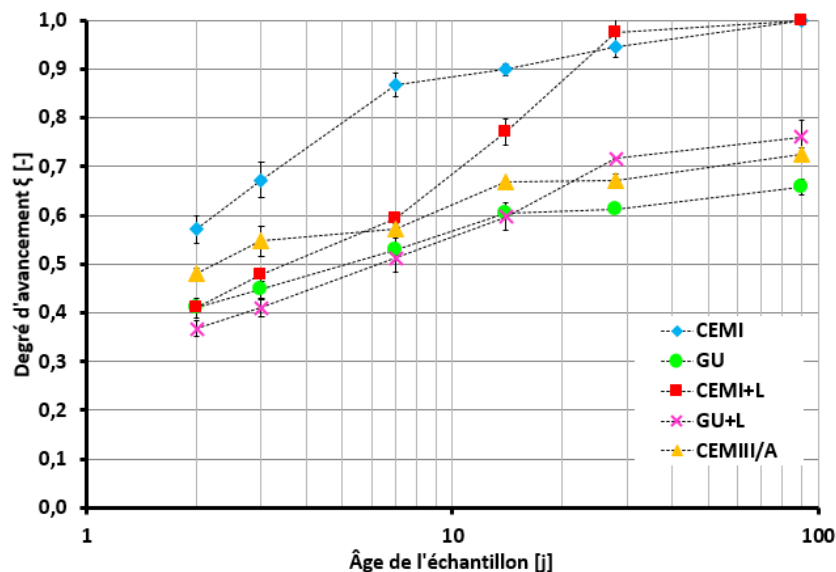


Figure 63. Évolution du degré d'avancement

IV.1.2.3. Degré d'hydratation

Le calcul du degré d'hydratation à partir de la teneur en eau chimiquement liée est présenté sur la Figure 64. Rappelons ici que le degré d'hydratation est obtenu à partir du degré d'avancement multiplié par le degré d'hydratation ultime. Ce dernier paramètre a été déterminé par la formule proposée par [Schindler, 2003]. Pour un même E/L et une même quantité d'additions, les degrés d'hydratation ultime seront les mêmes (pour les formulations CEMI - GU et CEMI+L - GU+L). Cependant, on peut supposer que l'atteinte du degré d'hydratation ultime (liée à l'espace disponible pour former des hydrates dans la

matrice, au rapport E/L et aux échanges entre la matrice et le milieu ambiant) peut également dépendre de la finesse des matériaux bruts et de leurs granulométries. Aussi, une différence entre le calcul du degré d'hydratation ultime ou sa valeur réelle ne serait pas aberrante. Son utilisation permet cependant de comparer plus facilement les valeurs à des données issues de la littérature, le degré d'hydratation étant souvent utilisé et permettant d'exprimer le fait que le matériau ne s'hydrate jamais complètement.

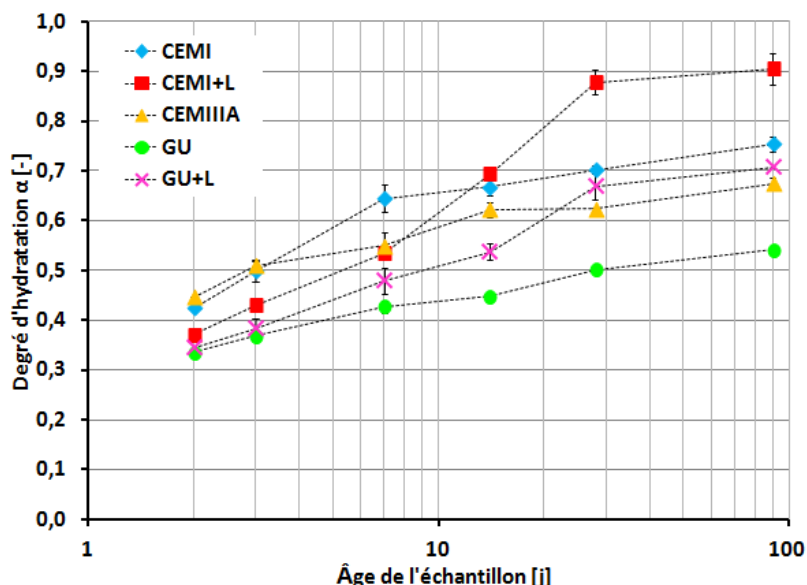


Figure 64. Évolution du degré d'hydratation pour les cinq formulations

On constate qu'à 2 jours, le CEMI et le CEMIII/A ont des degrés d'hydratation supérieurs aux autres formulations avec des valeurs respectives de 0,42 et 0,45 comparées à 0,37, 0,34 et 0,34 pour les CEMI+L, GU et GU+L. Bien que le CEMIII/A possède du laitier en plus grande quantité que le CEMI+L, ce matériau est réactif dès 2 jours d'hydratation. Ce résultat peut s'expliquer par une finesse plus importante de ce matériau comparé aux CEMI et CEMI+L et par sa plus grande proportion en activateurs sulfatiques. Ensuite, il n'est pas surprenant de trouver les deux formulations CEMI+L, GU+L avec de faibles degrés d'hydratation. Cependant, on remarque que dès 2 jours, le GU+L a un degré d'hydratation supérieur au GU.

Après trois jours d'hydratation, les ciments industriels CEMI et CEMIII/A conservent un degré d'hydratation (respectivement 0,50 et 0,51) plus important comparés aux autres formulations. En revanche, la distinction entre le CEMI+L, le GU et le CEMIII/A s'accroît. Le CEMI+L développe un degré d'hydratation plus important (0,43) alors que la progression des ciments GU et GU+L est plus faible avec des valeurs de degré d'hydratation respectives de 0,37 et 0,40. Ainsi, on continue d'observer que les matériaux les plus fins ne sont pas les plus réactifs et que la chimie des matériaux cimentaires prend une place importante dans leur réactivité.

Sept jours après la réalisation des éprouvettes, les différences entre toutes les formulations deviennent plus marquées. Le CEMI connaît une forte augmentation de son degré d'hydratation passant de 0,50 à 0,64. En revanche, le CEMIII/A qui, à trois jours, avait un degré d'hydratation de 0,51 n'augmente que de 0,04. Ainsi, malgré une bonne réactivité initiale, il semblerait que ce matériau est un potentiel d'hydratation moins important après 3 jours d'hydratation. Le degré d'hydratation du CEMI+L connaît une augmentation de 0,10 atteignant à 7 jours 0,53 s'approchant ainsi du CEMIII/A. Le GU+L

connaît une augmentation similaire avec un degré d'hydratation à 7 jours de 0,48. Le ciment GU reste le matériau avec le degré d'hydratation le plus faible avec une valeur de 0,43.

Après 14 jours d'hydratation, le CEMI n'est plus la formulation ayant le degré d'avancement le plus avancé (0,67). Il est dépassé par le CEMI+L qui connaît une forte augmentation de son degré d'hydratation atteignant 0,69. On peut supposer qu'à ce moment, la quantité de portlandite et le pH sont suffisants pour activer la dissolution et l'hydratation du laitier. Le CEMIII/A poursuit également son hydratation plus lentement de 0,07. Le GU+L continue également sa progression avec un degré d'hydratation à 0,54 à 14 jours. Enfin le ciment GU augmente faiblement de 0,02.

À 28 jours d'hydratation, le CEMI+L reste la formulation avec le plus fort degré d'hydratation (0,88). L'écart avec la formulation de référence s'accroît de 0,18. L'hydratation du CEMI ralentit fortement. Il en est de même pour le CEMIII/A dont le degré d'hydratation n'évolue pas entre 14 et 28 jours. En revanche, le degré d'hydratation du ciment GU et du GU+L continue d'augmenter avec des degrés d'hydratation respectifs de 0,50 et 0,67. Tout comme le CEMI+L à 14 jours, le GU+L connaît ici une forte augmentation qui peut être reliée à l'accélération de l'hydratation du laitier. Cette formulation dépasse ainsi le CEMIII/A et atteint le degré d'hydratation du CEMI.

Enfin, après 90 jours d'hydratation, le CEMI+L continue de s'hydrater passant de 0,88 à 0,90. L'évolution reste moins importante qu'entre 7 et 28 jours, l'hydratation commence à ralentir probablement dû au manque d'espace dans la matrice pour que de nouveaux hydrates se développent et à la prédominance du phénomène de diffusion pour poursuivre l'hydratation. Il en est de même pour l'ensemble des formulations. Le degré d'hydratation du CEMI atteint une valeur de 0,75 et 0,67 pour le CEMIII/A. La formulation GU+L atteint un degré d'hydratation de 0,71 et de 0,54 pour la formulation GU.

IV.1.3. Degré d'hydratation et calorimétrie semi-adiabatique

La présentation des résultats obtenus par calorimétrie semi-adiabatique se fera d'abord par les résultats de température, puis de quantités de chaleur dégagée et cumulée. Enfin, les degrés d'avancement et d'hydratation seront présentés.

IV.1.3.1. La température

Pour cette étude, deux éprouvettes ont été réalisées pour le CEMI, le CEMI+L, 3 éprouvettes pour le CEMIII/A et 1 éprouvette pour le GU et le GU+L. L'ensemble des résultats montre de bonnes répétabilités des mesures (écart-type moyen compris entre 0,2 °C et 0,5 °C sur les températures). Pour l'ensemble des essais, la température extérieure a été mesurée à l'aide d'un thermocouple située à proximité du calorimètre. L'ensemble des mesures de la température extérieure montre une bonne stabilité avec des variations de $\pm 1^\circ\text{C}$ excepté pour la première étude où des variations un peu plus importantes ont été visibles mais les sauts de températures observés sont brefs. La Figure 65 présente les courbes de température des trois éprouvettes de CEMIII/A et leur température extérieure respective. Elle montre des courbes de températures similaires malgré des essais réalisés à trois dates différentes.

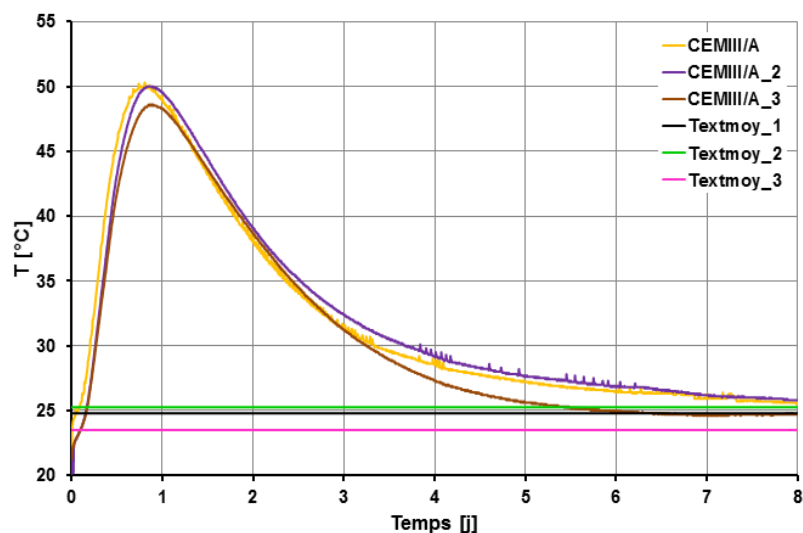


Figure 65. Comparaison de l'évolution de la température pour les éprouvettes de CEMIII/A

ii. Dégagement de chaleur et chaleur cumulée

Les Figure 66 et Figure 67 présentent l'évolution de la chaleur dégagée et de la chaleur cumulée pour les cinq compositions testées.

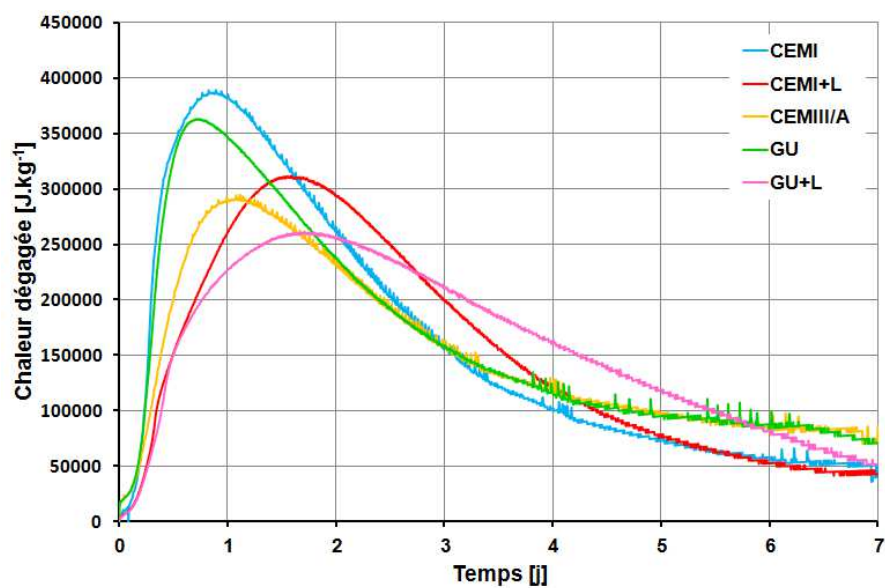


Figure 66. Évolution de la chaleur dégagée dans le temps

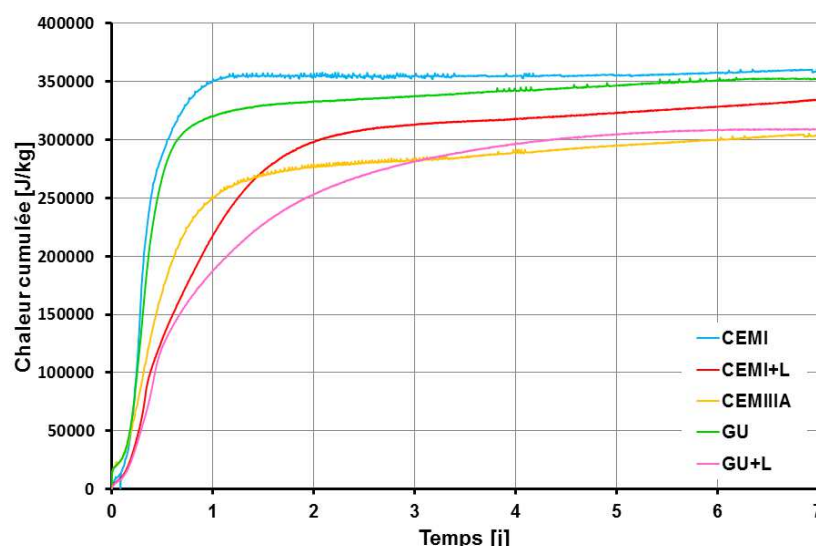


Figure 67. Évolution de la chaleur cumulée dans le temps

On observe dans un premier sur la Figure 66 que le dégagement de chaleur est plus rapide pour les formulations à base de ciment Portland (CEMI et GU). Ils atteignent des pics de chaleur plus élevés et plus rapidement que les compositions au laitier. Le CEMI atteint notamment un pic à près de 390 kJ.kg^{-1} à 1 jour. Le GU atteint son pic maximum avant un jour pour environ 360 kJ.kg^{-1} . Ces résultats montrent une hydratation rapide du clinker dès le contact avec l'eau. Ensuite, la formulation CEMIII/A présente la cinétique de dégagement de chaleur la plus rapide parmi les formulations au laitier. Elle atteint son pic de chaleur plus rapidement (à 1 jour) par rapport aux CEMI+L (1,5 jours) et GU+L (1,7 jours). Ce pic (295 kJ.kg^{-1}) est cependant moins élevé que le CEMI+L (310 kJ.kg^{-1}). Ces résultats témoignent de la réaction d'hydratation plus rapide du CEMIII/A pouvant provenir de sa plus grande finesse et de la présence supplémentaire d'activateurs (activateurs sulfatiques : anhydrites, gypse) favorisant une hydratation plus rapide du laitier. Cependant l'atteinte d'un pic plus rapide et moins élevé peut témoigner d'un ralentissement de l'hydratation précoce du clinker et du laitier. On observe notamment sur la Figure 67 de chaleur cumulée que le CEMIII/A est une des formulations dont la chaleur cumulée finale est la plus faible. Les deux formulations CEMI+L et GU+L sont celles qui possèdent les pics de chaleur les plus tardifs. Ce constat s'explique par la réaction d'hydratation plus tardive du laitier comparé au clinker. L'évolution est d'abord plus lente car le clinker qui s'hydrate et dégage de la chaleur plus rapidement est en proportion moindre dans ces deux compositions. Ensuite quand démarre la dissolution et l'hydratation du laitier, le dégagement de chaleur se poursuit. Le retard de cette réaction engendre un pic de chaleur plus tardif mais qui se confond avec la poursuite de l'hydratation du clinker. On observe ensuite que la chaleur dégagée diminue liée à un ralentissement de la réaction d'hydratation (mis en place des phénomènes diffusifs pour poursuivre l'hydratation). On remarque que cette diminution s'effectue plus lentement pour les formulations au laitier notamment pour le GU+L et le CEMI+L témoignant d'une réaction d'hydratation qui se poursuit plus longtemps dans le temps. Cette observation peut témoigner d'une meilleure hydratation du clinker ou du laitier pour ces formulations. Cependant, on observe qu'à long terme ces formulations n'atteignent pas les quantités de chaleur cumulée des formulations de référence GU et CEM+L. La formulation CEM+L est la plus proche de la formulation de référence avec un écart à 7 jours de 25 kJ.kg^{-1} contre 62 kJ.kg^{-1} pour le GU+L et le GU.

IV.1.3.2. Degré d'avancement et degré d'hydratation

Pour traiter des résultats de degrés d'avancement et d'hydratation, ces derniers ont été exploités à partir du temps équivalent décrit par l'équation suivante ([Briffaut, 2010]):

$$t_{eq} = \int_{S=0}^{S=t} \exp\left(\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_{réf}} - \frac{1}{T(S)}\right)\right) dS$$

Où t_{eq} est le temps équivalent, E_a l'énergie d'activation en kJ.mol^{-1} , R la constante universelle des gaz parfaits ($8,31 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$).

L'énergie d'activation a été calculée pour chaque formulation à partir des valeurs proposées dans la littérature par [Kishi, 1995] (Tableau 22) :

Tableau 23. Rapport E_a/R [Kishi, 1995]

	C3S	C2S	C3A	C4AF	Laitier
E_a/R [Kelvin]	6000	3000	6500	3000	5000

Ce temps équivalent permet de décrire l'évolution de la maturité du béton s'il était conservé à la température de référence $T_{réf}$ (23°C dans cette étude).

Les Figure 68 et Figure 69 présentent respectivement les évolutions des degrés d'avancement et d'hydratation des différentes formulations.

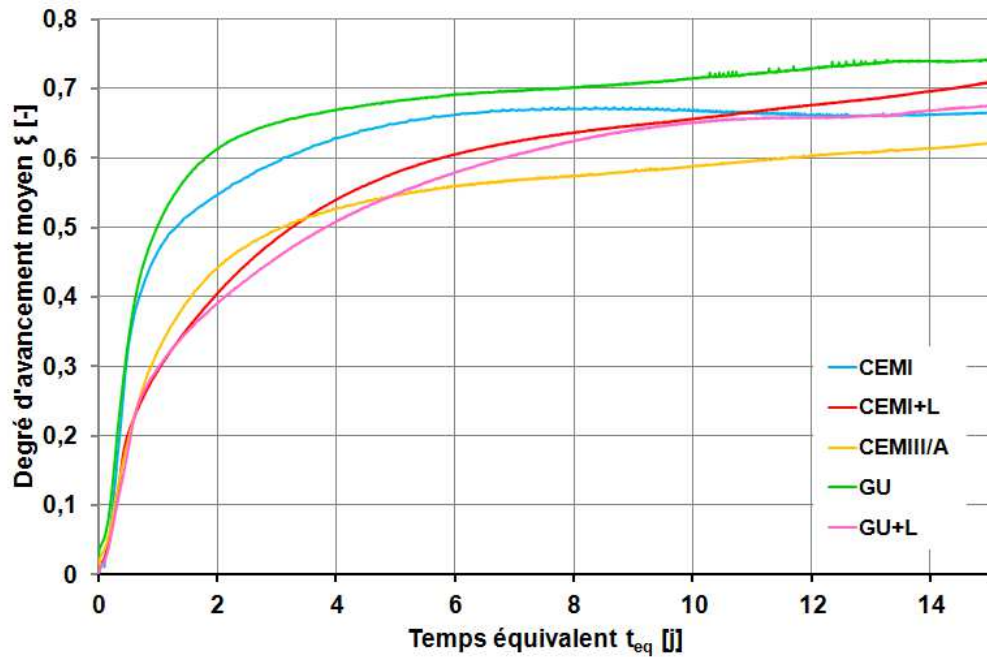


Figure 68. Évolution du degré d'avancement

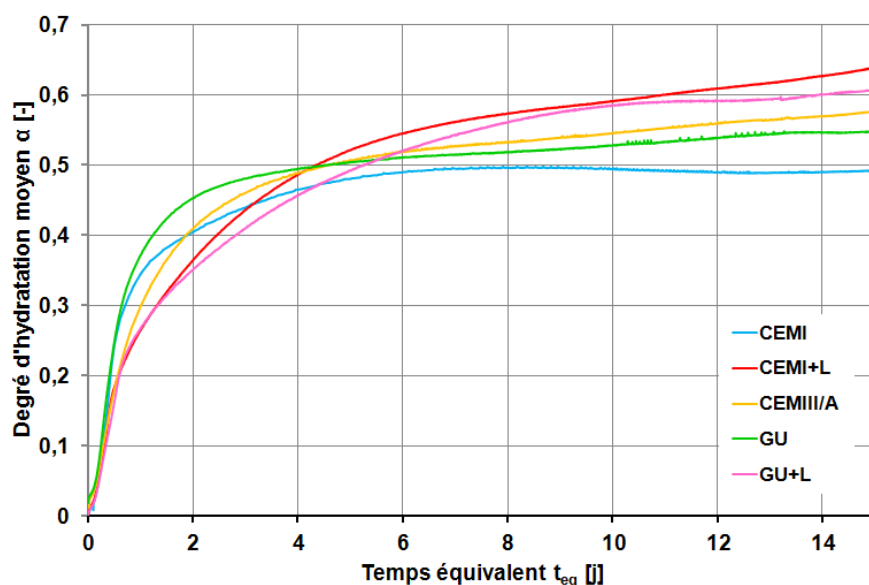


Figure 69. Évolution du degré d'hydratation

Les résultats du degré d'avancement (Figure 68) montrent, dans un premier temps, que les formulations CEMI et GU s'hydratent plus rapidement que les autres compositions. Elles atteignent à 2 jours, des degrés d'avancement proches de leurs degrés d'avancement à la fin de l'essai (7 jours en temps réel, 18 jours en temps équivalent) avec des valeurs de 0,55 pour le CEMI et 0,61 pour le GU à 1 jour contre 0,67 et 0,74 à 7 jours. Les formulations au laitier montrent des comportements légèrement différents notamment pour le CEMI+L et le GU+L. Si le CEMIII/A montre des valeurs de degré d'avancement plus faible, sa valeur à 2 jours (0,45) est également « proche » de celle à 7 jours (0,62 soit une différence de 0,17). En revanche, les formulations CEMI+L et GU+L ont à 1 jour des degrés d'avancement faibles comparés à la formulation de référence (écart de 0,15 pour le CEMI et CEMI+L, 0,23 pour le GU et GU+L). À 7 jours, elles atteignent des valeurs similaires aux autres formulations, dépassant son mortier de référence pour la formulation CEM+L (degré d'avancement à 7 jours : 0,71). Ainsi entre 1 et 7 jours, le CEMI+L et GU+L ont respectivement eu une augmentation du degré d'avancement de 0,31 et 0,30 soient les augmentations les plus importantes pour l'ensemble des formulations. Ces résultats témoignent d'une hydratation plus lente des formulations CEMI+L et GU+L mais qui s'approchent voire dépassent les degrés d'avancement des mortiers de référence. En revanche, la formulation CEMIII/A qui s'hydrate plus rapidement au jeune âge atteint un degré d'avancement parmi les plus faibles à la fin de l'étude. Elle montre ainsi qu'une plus grande finesse permet certes d'atteindre des performances plus intéressantes au très jeune mais qui reste plus limité dans le temps.

La prise en compte du degré d'hydratation ultime pour le calcul du degré d'hydratation ne change pas ces observations. Les formulations CEMI+L et GU+L présentent toujours une cinétique d'hydratation plus faible lors des premiers jours de l'hydratation. Cependant, elles dépassent les degrés d'hydratation des CEMI et GU à respectivement 3,2 jours et 5,3 jours pour atteindre à 7 jours les degrés d'hydratation les plus élevés (0,64 pour CEMI+L et 0,61 pour GU+L). Les trois formulations ont comme pour le degré d'avancement atteint des valeurs de degré d'hydratation finales lors des deux premiers jours témoignant de leur rapidité d'hydratation. On note cependant que la formulation CEMIII/A présente ici un degré d'hydratation à 7 jours plus élevés que le CEMI (0,58 contre 0,50).

IV.1.4. Bilan

Les résultats obtenus par ATG-DTG et calorimétrie semi-adiabatique montrent que l'évolution de l'hydratation est très variable selon les formulations. Comme attendu, les formulations de référence (ciment Portland) ont des teneurs en eau chimiquement liée qui évoluent plus rapidement au jeune âge suite à la réaction rapide de l'eau avec les anhydres pour former des anhydres. Si certes, les formulations avec laitier de haut-fourneau CEMI+L et GU+L évoluent plus lentement, leurs degrés d'hydratation peuvent dépasser les formulations de référence à long terme. La formulation CEMIII/A qui présente au jeune âge une cinétique d'hydratation importante évolue faiblement dans le temps indiquant un matériau réactif au jeune âge mais dont les propriétés évolueront au-delà de 2 jours. Cette réaction d'hydratation plus rapide du CEMIII/A peut venir de sa plus grande finesse ou de la présence d'une quantité plus importante d'activateurs sulfatiques dans ce ciment.

Bien que travaillant sur des échelles de temps un peu différentes pour les deux méthodes de mesures (ATG et calorimétrie), les résultats montrent des tendances similaires pour l'ensemble des formulations. Il est important de remarquer que l'utilisation de la calorimétrie semi-adiabatique est limitée pour étudier le degré d'hydratation. En effet, la température de l'éprouvette atteignant celle de l'ambiance à environ 7 jours, il n'est pas possible d'étudier le dégagement de chaleur au-delà de cette date laissant penser qu'à 7 jours, l'amplitude maximale d'hydratation est atteinte. Cette dernière remarque n'est pas valable car l'hydratation des matériaux cimentaires se poursuit pendant des années. On remarque d'ailleurs que les degrés d'hydratation observés sont nettement inférieurs à ceux obtenus à 90 jours par thermogravimétrie. L'utilisation du temps équivalent permet cependant de comparer les deux essais sur des échelles de temps similaires. Si quelques différences sont notées (notamment pour le GU (degré d'hydratation à 14 jours : 0,45 par ATG ; 0,55 par calorimétrie semi-adiabatique) et le CEMI (degré d'hydratation à 14 jours : 0,67 par ATG ; 0,49 par calorimétrie semi-adiabatique)), on constate que les ordres de grandeur sont similaires (par exemple à 7 jours, les degrés d'hydratation obtenus par ATG sont compris entre 0,42 et 0,64 contre 0,40 et 0,56 par calorimétrie semi-adiabatique). Les degrés d'hydratation à 7 et 14 jours obtenus par les deux méthodes sont donnés dans le Tableau 24. Les différences observées entre les deux formulations à base de ciment Portland (CEMI et GU) dont les caractéristiques sont proches (cf. chapitre III) peut provenir des différences de stockage. Les éprouvettes de CEMI ont été immergées dans l'eau et sont donc saturées, en revanche, les éprouvettes de GU ont été conservées dans une chambre humide (99% H.R.). Pour une humidité relative de 99%, le rayon de pore à l'équilibre selon la loi de Kelvin-Laplace (Éq. 38) est de 0,1 μm impliquant une saturation partielle de l'échantillon. Ces différences de stockage peuvent expliquer un degré d'hydratation plus faible pour la formulation GU comparée à la formulation CEMI.

$$r_{lim} = \frac{-2*\sigma*M*cos\theta}{R*T*\rho_l*ln\psi} \quad \text{Éq. 38}$$

Où r_{lim} est le rayon du pore à l'équilibre, σ est la tension superficielle à l'interface liquide-gaz, M est la masse molaire du liquide, θ est l'angle de mouillage, R la constante des gaz parfaits, T la température, ρ_l la masse volumique du liquide et ψ l'humidité relative.

Tableau 24. Degrés d'hydratation obtenus à 7 et 14 jours par thermogravimétrie et calorimétrie pour les cinq formulations.

Formulation	$\alpha_{\text{ATG},7\text{j}} [-]$	$\alpha_{\text{calorimétrie},7\text{j}} [-]$	$\alpha_{\text{ATG},14\text{j}} [-]$	$\alpha_{\text{calorimétrie},14\text{j}} [-]$
CEMI	0,64	0,49	0,67	0,49
GU	0,43	0,51	0,45	0,55
CEMIII/A	0,55	0,53	0,62	0,57
CEMI+L	0,53	0,56	0,69	0,63
GU+L	0,48	0,54	0,54	0,60

Comme il a été expliqué en introduction, une proportion importante d'anhydres dans le matériau cimentaire au jour de la fissuration lui conférerait un potentiel de cicatrisation intéressant. Les résultats de thermogravimétrie montrent que seule la formulation de CEMI semble moins intéressante vis-à-vis de l'auto-cicatrisation. Cependant, les grands écarts observés notamment pour le CEMI+L entre 2 et 90 jours peuvent indiquer que pour une fissuration au jeune âge son potentiel pour former des hydrates est supérieur aux autres formulations. Les matériaux GU et GU+L dont l'hydratation évolue plus lentement peut leur conférer un potentiel d'auto-cicatrisation plus intéressant que les autres formulations notamment à long terme. Leurs contenances en anhydres étant plus importantes ces deux formulations pourraient s'avérer très intéressantes vis-à-vis de l'auto-cicatrisation.

IV.2. Détermination du degré de réaction pouzzolanique

Il a été vu en amont que le laitier, pour activer sa dissolution, a besoin d'un environnement dont le pH est élevé et une quantité suffisante de portlandite. Dans la littérature, plusieurs auteurs ont suivi l'évolution de la teneur en portlandite pour évaluer l'évolution de l'hydratation du laitier. [Taylor, 2010] utilise, par exemple la diffraction aux rayons X et thermogravimétrie. Afin de suivre le niveau d'hydratation du laitier, [Pane, 2005] utilise le degré de réaction pouzzolanique calculé à partir de la teneur en portlandite. Ce critère, décrit ci-après est utilisé dans la suite de notre étude. Dans un premier temps, la détermination de la teneur en portlandite sera introduite afin de décrire la méthode de calcul du degré de réaction pouzzolanique.

IV.2.1. Méthodes de détermination

À partir des courbes ATG-DTG, il est possible de déterminer l'évolution de la teneur en portlandite. Le calcul se fait à partir de la perte en masse entre [400°C - 600°C] par :

$$Teneur\ en\ portlandite\ [\%] = \frac{|\Delta m_{400 \rightarrow 600^\circ C}(t)|}{m_l + m_{sable} * PAF_{sable}} * \frac{M_{Ca(OH)_2}}{M_{H_2O}}$$

Où $\Delta m_{400^\circ C \rightarrow 600^\circ C}$: perte en masse entre 400°C et 600°C [g], m_l : masse de liant dans l'échantillon, $M_{Ca(OH)_2}$: masse molaire de la portlandite [g.mol⁻¹], M_{H_2O} : masse molaire de l'eau [g.mol⁻¹].

Le suivi de la portlandite est notamment intéressant pour quantifier l'évolution de l'hydratation du laitier dans le temps. Comme il a été vu précédemment dans la partie bibliographique, la dissolution du laitier peut avoir lieu grâce à la consommation de la portlandite formée par l'hydratation du clinker. Ainsi, le suivi de la teneur en portlandite donne une indication sur le taux de réaction du laitier dans la formulation. [Pane, 2005] a notamment mis en place un degré de réaction pouzzolanique pour suivre la réaction du laitier. Ce dernier se calcule par :

$$\alpha_p = \frac{CH_{perdu}^{ref}(w(t)) - CH_{perdu}^{laitier}(w(t))}{CH_{perdu}^{ref}(w_\infty) - CH_{perdu}^{laitier}(w_\infty)}$$

Où α_p est le degré de réaction pouzzolanique, $CH_{perdu}^k(w(t))$ correspond à la teneur en portlandite pour la formulation de référence ou la formulation avec laitier pour la teneur en eau chimiquement liée $w(t)$ [%], $CH_{perdu}^k(w_\infty)$ correspond à la teneur en portlandite pour la formulation de référence ou la formulation avec laitier pour la teneur en eau chimiquement liée à l'infini [%].

IV.2.2. Teneur en portlandite

Les teneurs en portlandite mesurées pour les cinq formulations sont présentées sur la Figure 70 exprimées dans un premier temps en 10⁻².g/g_{clinker}. Ce choix permettant de vérifier si la proportion de portlandite formée est proportionnelle au taux de clinker présent dans la formulation. Par la suite pour comparer les formulations, les teneurs en portlandite seront exprimées en 10⁻².g/g_{liant} (Figure 71). Sur les Figure 70 et Figure 71, les barres horizontales correspondent aux teneurs en portlandite obtenues à l'infini déterminées à partir des essais précédemment décrits ([Bentz, 1995]). Celle de la formulation CEMI+L n'apparaît pas sur la Figure 70 car la valeur obtenue 45,77 10⁻².g/g_{liant} ne permettait pas une lecture aisée des graphiques au vue de l'échelle présentée ici.

Dans un premier temps, on remarque l'évolution de la teneur en portlandite est similaire pour les formulations possédant le même clinker. Ainsi, les formulations GU et GU+L qui possèdent le même clinker évoluent entre $15.10^{-2} \text{ g/g}_{\text{clinker}}$ et $20.10^{-2} \text{ g/g}_{\text{clinker}}$. Pour les formulations CEMI, CEMI+L et CEMIII/A, les teneurs en portlandite varient entre environ $15.10^{-2} \text{ g/g}_{\text{clinker}}$ et $21.10^{-2} \text{ g/g}_{\text{clinker}}$ entre 2 et 90 jours. On comprend ainsi clairement que malgré une quantité moindre de clinker dans les formulations CEMI+L, CEMIII/A et GU+L, la quantité de portlandite formée est proportionnelle à la quantité de clinker dans chaque formulation. Les écarts pour une même date varient entre $0,22.10^{-2} \text{ g/g}_{\text{clinker}}$ et $1,89.10^{-2} \text{ g/g}_{\text{clinker}}$ pour les formulations CEMI et CEMI+L. Ils varient entre $0,04.10^{-2} \text{ g/g}_{\text{clinker}}$ et $1,95.10^{-2} \text{ g/g}_{\text{clinker}}$ pour le GU et le GU+L. En revanche, avant 7 jours d'hydratation, la formulation de CEMIII/A présente un comportement différent des formulations disposant du même clinker. La teneur en portlandite du CEMIII/A à 2 et 3 jours est supérieure d'au moins 16% comparée au CEMI et CEMI+L. Cette quantité plus importante de portlandite peut provenir d'un clinker plus fin dans le CEMIII/A lié au cobroyage du clinker et du laitier en cimenterie. Une plus grande finesse du clinker peut lui conférer plus de réactivité et donc une production plus importante de portlandite au jeune âge. À partir de 7 jours les teneurs en portlandite pour les trois formulations CEMI, CEMI+L et CEMIII/A se rejoignent et restent proches jusqu'à la fin de l'étude.

Concernant le comportement de la formulation CEMI+L au premier jour de l'essai, on observe que cette formulation possède une teneur en portlandite supérieure de $1,56.10^{-2} \text{ g/g}_{\text{clinker}}$ comparé au CEMI. Il s'agit de la seule date où un si grand écart est visible pour ces deux formulations. La production plus importante de portlandite pour la formulation avec laitier peut provenir de l'effet filler apporté pour le laitier dans la formulation qui pourrait favoriser l'hydratation du clinker. [Carrasco, 2006] explique notamment la présence d'un effet filler dû à la présence du laitier dans les formulations.

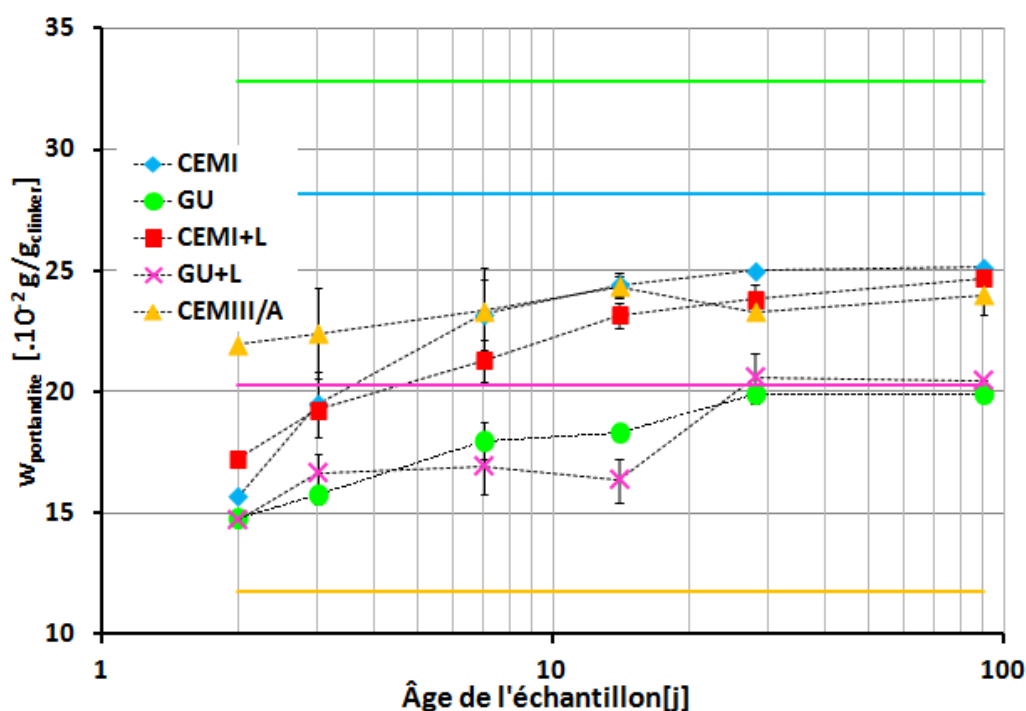


Figure 70. Évolution de la teneur en portlandite en $10^{-2} \text{ g/g}_{\text{clinker}}$

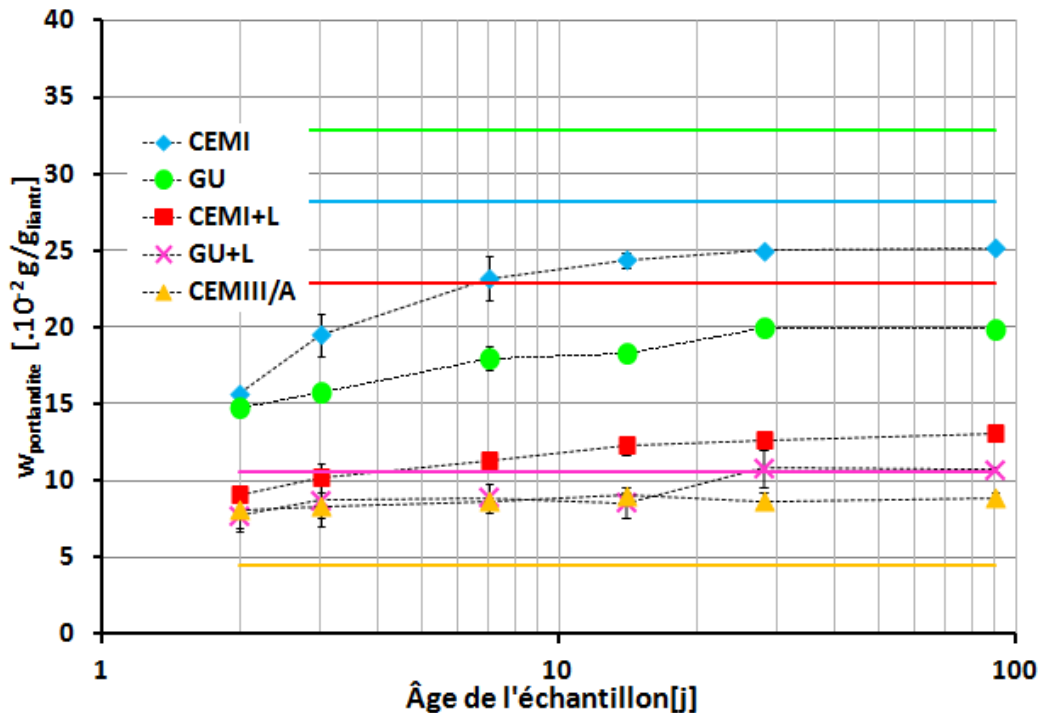


Figure 71. Évolution de la teneur en portlandite en 10^{-2} g/g_{liant}

À présent, l'évolution des teneurs en portlandite par rapport aux quantités totales de liant dans les formulations est donnée en Figure 71. On constate dans un premier temps que comme attendu les formulations de référence (CEMI et GU) possèdent des teneurs en portlandite supérieures aux autres formulations et ce pour l'ensemble des âges testés. La formation de portlandite est croissante dans le temps témoignant d'une hydratation du clinker jusqu'à au moins 90 jours. La comparaison de ces évolutions avec les formulations contenant du laitier montrent que la teneur en portlandite évolue beaucoup plus doucement voire n'évolue pas pour ces trois formulations. Entre 2 et 90 jours, le CEMI forme $9,45.10^{-2}$ g/g_{liant} contre $4,94.10^{-2}$ g/g_{liant} pour le CEMI+L et $0,76.10^{-2}$ g/g_{liant} pour le CEMIII/A. Le GU forme $5,13.10^{-2}$ g/g_{liant} et le GU+L $2,85.10^{-2}$ g/g_{liant}. Cette formation plus lente provient d'une teneur en clinker moindre mais également d'une consommation possible de portlandite dans les formulations au laitier afin de dissoudre et d'activer l'hydratation du laitier. On constate notamment pour la formulation GU+L des augmentations et des diminutions de la teneur en portlandite pouvant être expliquées par la formation de portlandite (hydratation du clinker) et par sa consommation pour la dissolution du laitier. Ce comportement qui a été observé pendant toute la durée de l'étude pour le GU+L peut expliquer son hydratation plus avancée comparé au GU. Ne disposant pas d'informations avant 2 jours d'hydratation, il est possible qu'une quantité suffisante de portlandite soit formée durant les deux premiers jours permettant la dissolution rapide du laitier et un avancement de l'hydratation équivalent des formulations GU et GU+L à 2 jours. Ensuite, le clinker continue de former de la portlandite assurant la poursuite de l'hydratation du laitier et permettant à la formulation GU+L de mieux s'hydrater que le GU.

Pour la formulation CEMI+L, il est observé une formation croissante de portlandite toute au long de l'étude. Le phénomène formation-consommation de portlandite n'est pas présent. Pourtant cette formulation est celle qui atteint une hydratation maximale comparée aux quatre autres compositions. Dans ces travaux, [Luke, 2008] explique que les formulations au laitier peuvent consommer une faible

proportion de portlandite car elles peuvent contenir déjà suffisamment de calcium pour réagir avec la silice pour former de nouveaux hydrates. Il explique notamment que suivre l'évolution de la teneur en portlandite pour étudier l'hydratation du laitier n'est pas nécessairement une bonne méthode car la consommation en portlandite peut être très faible. Le rapport C/S du laitier de haut-fourneau de la formulation CEMI+L est de 1,31. Il montre que cette formulation possède beaucoup de calcium et qu'il n'est pas nécessaire de dissoudre la portlandite pour activer l'hydratation du laitier d'où l'observation d'une teneur en portlandite constante dans le temps. En comparaison avec le GU+L, le rapport C/S du laitier de haut-fourneau est inférieur à 1 (0,98) indique qu'une consommation de portlandite est nécessaire afin d'activer l'hydratation du laitier. Il explique donc les quantités moins importantes de portlandite pour le GU+L celui étant en partie consommée.

Enfin, la formulation CEMIII/A montre une très faible évolution de sa teneur en portlandite tout au long de l'étude. Sur les Figure 64 et Figure 70, cette formulation présente un avancement de son hydratation et de la teneur en portlandite supérieures aux autres formulations témoignant d'une plus grande réactivité au jeune âge. Cependant, à partir de 7 jours, cette formulation présente des évolutions moindres. Ainsi, si en observant la teneur en portlandite, il pourrait être pensé que tout comme le GU+L, il y a utilisation de la portlandite pour dissoudre le laitier, il n'est pas observé de nette augmentation du degré d'avancement ou du degré d'hydratation. Il est possible que la finesse plus importante de cette formulation comparée aux CEMI et CEMI+L lui permettent une meilleure hydratation au jeune âge cependant, elle est ensuite ralentie probablement par un accès plus difficile aux anhydres (mis en place de phénomènes diffusifs) qui entraîne un ralentissement de son hydratation et finalement à long terme à une hydratation plus faible. Il a déjà été constaté que les matériaux plus fins permettent en général l'atteinte plus rapide de propriétés optimales au jeune âge mais moins intéressantes à long terme ([Tagnit-Hamou, 2014]).

IV.2.3. Degré de réaction pouzzolanique

Cependant afin de compléter cette étude sur la teneur en portlandite des formulations au laitier, la Figure 72 présente le degré de réaction pouzzolanique.

Les résultats montrent que la formulation qui présente un degré de réaction pouzzolanique plus important est la formulation CEMI+L. Ils valident ainsi une hydratation plus avancée du laitier pour cette formulation et permet ainsi l'atteinte d'un degré d'hydratation plus important. On remarque notamment que ce degré dépasse 1 car les teneurs en portlandite à l'infini entre le CEMI+L et sa formulation de référence CEMI sont assez proches (respectivement $28,14 \cdot 10^{-2} \cdot g/g_{liant}$ et $22,88 \cdot 10^{-2} \cdot g/g_{liant}$)

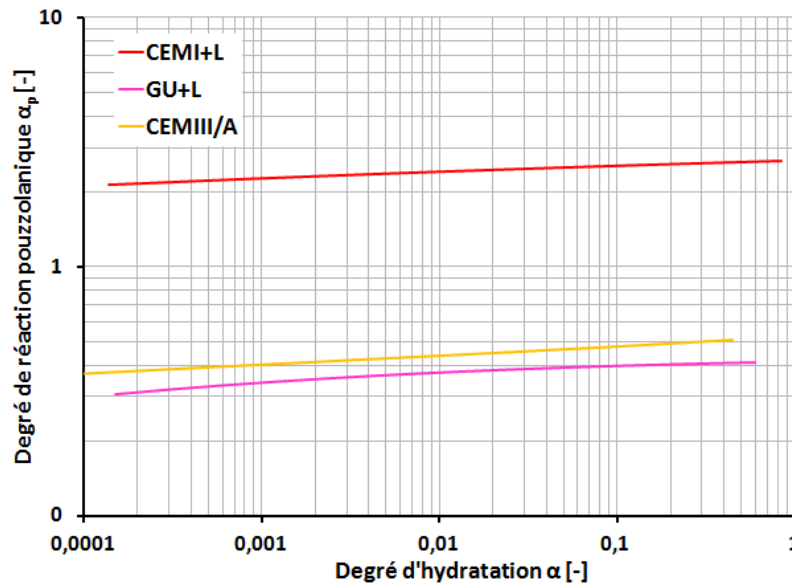


Figure 72. Degré de réaction pouzzolanique en fonction du degré d'hydratation pour les trois formulations au laitier

IV.2.4. Bilan

La quantification du degré de réaction pouzzolanique conforte les résultats obtenus pour le degré d'hydratation. Ils confirment une meilleure hydratation de la formulation CEMI+L liée à une plus grande réaction de son laitier. Les formulations CEMIII/A et GU+L présentent en revanche des degrés de réaction pouzzolanique moins avancés.

Ces résultats permettent de montrer qu'une augmentation de la teneur en portlandite dans une formulation n'indique pas nécessairement une plus faible réaction des laitiers (et donc une hydratation plus faible) des formulations à base de laitier. Un rapport C/S important des matériaux bruts indique qu'une quantité suffisante d'ions seront en solution pour assurer la dissolution du laitier. Seule une faible proportion de portlandite peut alors être utilisée pour assurer l'hydratation du laitier mais la formation continue de portlandite par l'hydratation du clinker dans la formulation entraîne une augmentation de la portlandite dans le temps.

On notera cependant que dans le cas où la portlandite serait nécessaire à la dissolution du laitier (notamment pour la formation de nouveaux hydrates dans le cadre d'une auto-cicatrisation), la formulation CEMI+L possède davantage pour assurer l'hydratation du laitier.

IV.3. Suivi de l'évolution de l'hydratation par méthode destructive

IV.3.1. Méthode : évolution des résistances à la compression et traction

Afin de compléter l'étude sur l'évolution de l'hydratation des différentes compositions, les propriétés mécaniques (compression et traction) ont été suivies à différents âges (du jeune âge à long terme).

Selon le pays dans lequel les essais ont été menés, les mesures de caractérisation de propriétés mécaniques ne sont pas les mêmes. En France, la norme NF EN-12390-3 est utilisée pour les essais de compression et la norme NF EN-12390-6 permet d'évaluer la résistance à la traction par fendage sur des éprouvettes cylindriques. Au Canada, la norme ASTM C109 permet d'évaluer la résistance à la compression sur des éprouvettes cubiques. Les résultats étant difficilement comparables entre ces différentes méthodes, ils sont analysés séparément.

IV.3.2. Résistances à la compression

Le Tableau 25 et la Figure 73 présentent les résultats des CEMI, CEMI+L et CEMIII/A. Le Tableau 26 présente les résistances des GU et GU+L. Pour l'ensemble des formulations au moins trois éprouvettes ont été testées. L'ensemble des résultats montrent une bonne répétabilité.

Les résultats des formulations CEMI, CEMI+L et CEMIII/A confirment les données de la littérature avec un développement des résistances des éprouvettes avec laitier plus lent. En effet, on observe qu'à 7 jours, les résistances à la compression des ciments Portland sont supérieures de plus de 25% aux ciments au laitier composés au laboratoire Seul le CEMIII/A présente une résistance à la compression supérieures (1,9%) au CEMI dès 7 jours. Ce résultat peut s'expliquer par le plus grand nombre de particules fines de ce ciment et donc une plus grande réactivité ainsi qu'un spectre granulaire plus compact mais également par un degré d'hydratation élevé comme il a été observé précédemment. À 28 jours, la résistance à la compression des ciments au laitier est comparable à celles des ciments Portland (résistances à la compression comprises entre 44 et 49 MPa). Si à 90 jours, les résistances à la compression des CEMI et CEMIII/A varient peu, le CEMI+L montre de nouveau une progression et dépasse même les deux autres formulations (augmentation de 6 MPa entre 28 et 90 jours). Cette observation témoigne de la poursuite de l'hydratation du CEMI+L et de la formation de nouveaux hydrates lui permettant d'améliorer ces performances mécaniques. En revanche, les deux formulations CEMI et CEMIII/A dont les propriétés mécaniques au jeune âge sont plus intéressantes évoluent moins dans le temps (constante entre 28 et 90 jours pour le CEMI, augmente de 1,4 MPa pour le CEMIII/A). Ils témoignent d'une hydratation plus rapide mais qui s'arrête également plus rapidement. L'ensemble de ces résultats s'accordent avec les résultats issus de la thermogravimétrie où une forte augmentation du degré d'hydratation est observée entre 7 et 28 jours pour le CEMI+L et où l'évolution est plus faible pour le CEMI et le CEMIII/A

Concernant les résistances à la traction, les résultats sont similaires à ceux de la compression avec une résistance plus faible à 7 jours pour le ciment avec 50% de laitier (68%) et une résistance supérieure pour le CEMIII/A (8%). À 28 jours, la différence entre le ciment CEMI et le CEMI+L n'est plus que 16% mais le ciment au laitier garde une résistance plus faible. Le même constat est observé à 90 jours

mais l'écart s'amoin-drit, passant à 7%. Le CEMIII/A présente lui une résistance à la traction légèrement inférieure aux deux autres matériaux.

Tableau 25. Résistances à la compression et traction par fendage pour les matériaux français à 7, 28 et 90 jours en MPa

	CEMI	CEMI+L	CEMIII/A
Compression 7 jours	34,73	27,50 ± 0,04	41,76 ± 0,01
Compression 28 jours	49,40 ± 0,04	46,55 ± 0,05	44,68 ± 0,27
Compression 90 jours	48,14 ± 6,01	52,53 ± 4,44	46,09 ± 3,01
Fendage 7 jours	3,73 ± 0,06	2,17 ± 0,11	3,97 ± 0,04
Fendage 28 jours	4,33 ± 0,04	3,60 ± 0,06	4,26 ± 0,25
Fendage 90 jours	4,58 ± 0,15	4,32 ± 0,17	4,17 ± 0,05

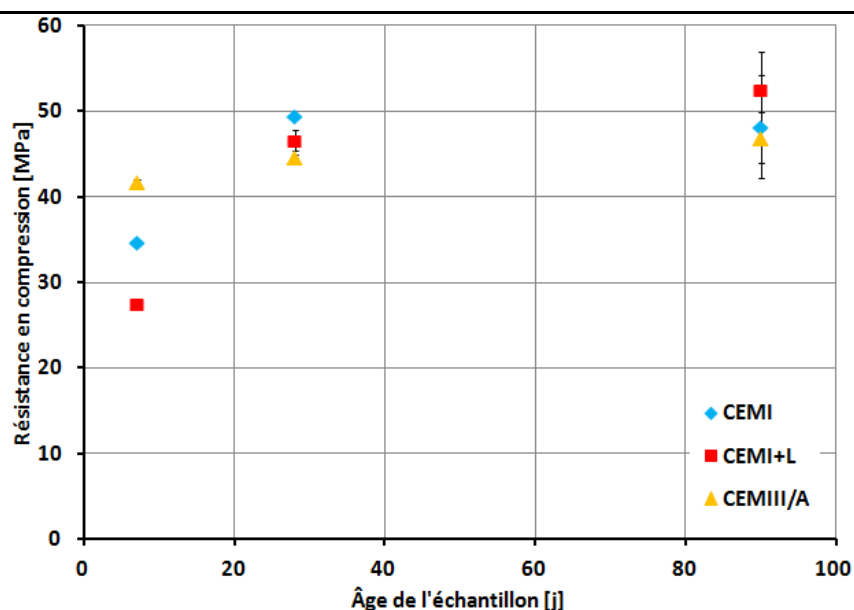


Figure 73.Évolution de la résistance à la compression en fonction de l'âge de l'échantillon selon la norme NF EN-12390-3

Pour les formulations GU et GU+L (Figure 74, Tableau 26), les mêmes observations sont faites. À 7 jours, la résistance à la compression du mortier de référence dépasse de près de 15 MPa la formulation avec laitier. Après 28 jours, la différence n'est plus que de 2 MPa. Dès cette date et la suite des essais montrent des écarts de moins de 2 MPa entre les deux formulations. Ils confirment donc une hydratation plus lente du GU+L mais qui atteint dès 28 jours, des propriétés mécaniques similaires au mortier de référence. Ces résultats diffèrent légèrement des résultats issus de la thermogravimétrie où le degré d'hydratation du GU+L dépassait légèrement celui du GU. Mais, ils s'accordent avec les résultats de degré d'avancement issu de la calorimétrie qui montraient à 7 jours un avancement plus faible pour le GU+L.

Tableau 26. Résistance à la compression pour les matériaux canadiens à 7, 28 et 90 jours en MPa

	GU	GU+L
Compression 7 jours	35,23±1,02	21,32±1,09
Compression 28 jours	41,33±1,36	39,02±0,39
Compression 56 jours	45,24±0,92	44,80±0,36
Compression 90 jours	47,31±0,87	45,30±1,06
Compression 168 jours	49,48±8,82	49,66±1,45

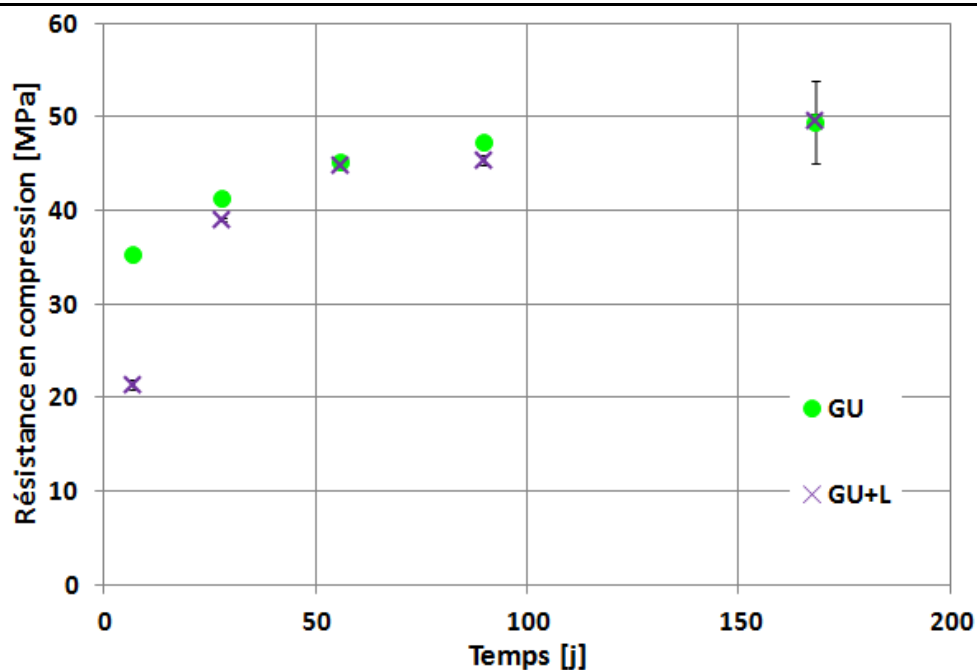


Figure 74. Comparaison des résistances sur cube pour les 5 formulations

IV.4. Bilan et corrélation des résultats

À travers cette étude, trois méthodes ont été utilisées afin d'étudier l'hydratation des matériaux cimentaires avec laitier de haut-fourneau. Deux méthodes ont permis d'accéder aux degrés d'avancement et d'hydratation (ATG-DTG et calorimétrie semi-adiabatique). La dernière méthode (par suivi des résistances mécaniques) permet d'étudier l'hydratation de manière indirecte.

De manière générale, les mêmes tendances sont observées avec ces trois méthodes :

- Au jeune âge, les formulations à base de laitier de haut-fourneau CEMI+L et GU+L s'hydratent plus lentement liées aux propriétés hydrauliques latentes du laitier. Cependant quand les conditions nécessaires pour assurer la dissolution sont réunies, leurs degrés d'hydratation augmentent et peuvent dépasser les degrés d'hydratation des formulations de référence (CEMI et GU) ;
- La formulation CEMIII/A s'hydrate rapidement, à 2 jours, ses propriétés sont proches ou dépassent déjà celles du CEMI. Cette réactivité au jeune âge du CEMIII/A s'explique par sa plus grande finesse et par la présence d'activateurs sulfatiques supplémentaires dans le matériau brut. Cependant, cette réactivité au jeune âge lui fait défaut à plus long terme où son degré d'hydratation et ses propriétés mécaniques sont plus faibles ou équivalentes au CEMI+L.

Vis-à-vis de l'auto-cicatrisation, il s'avère que la formulation CEMI+L pourrait présenter un potentiel de cicatrisation intéressant. Au jeune âge, son degré d'hydratation reste assez faible mais à 7 jours il augmente de manière importante pour atteindre une valeur optimale à 90 jours. Cette capacité à former des hydrates de manière importante passé 7 jours indique que pour une fissuration au jeune âge, cette formulation est capable de former de nombreux produits. Bien qu'autour de 7 jours les formulations CEMIII/A, GU et GU+L possèdent des degrés d'hydratation proches de celui du CEMI+L, l'évolution de le degré d'hydratation au-delà de 7 jours témoignent d'une formation moins importante d'hydrates et donc d'une possible moins bonne capacité à former des produits de cicatrisation. En revanche, le degré d'hydratation plus faible de ces formulations à long terme peut leur conférer un meilleur potentiel de cicatrisation pour une fissuration tardive. La formulation de CEMI présente dès le jeune âge un degré d'hydratation avancé qui semblerait lui conférer une plus faible capacité à s'auto-cicatriser par formation de nouveaux hydrates aussi bien au jeune âge qu'à long terme. Cette formulation pourrait être plus avantageuse dans le cadre d'une auto-cicatrisation par carbonatation, sa teneur en portlandite étant plus élevée dès le jeune âge.

CHAPITRE V : SUIVI DE L'AUTO-CICATRISATION

Avant de traiter du sujet de l'auto-cicatrisation des matériaux cimentaires, il est nécessaire d'étudier leur fissurabilité. Dans la plupart des études menées sur l'auto-cicatrisation, les éprouvettes sont fissurées par des moyens mécaniques (essais de fendage, essais de flexion 3 points, etc.). Le cas de la fissure réelle au jeune âge (liée à la restriction des déformations différées) n'a pas été abordé bien qu'il ait été observé sur chantier. Pour le traiter, un nouveau dispositif a été fabriqué dans ce projet afin de créer une fissure par retrait gêné. La mise en place de ce dispositif et les résultats obtenus sont décrits dans ce chapitre. Le bilan de cette campagne expérimentale n'ayant permis d'atteindre l'objectif initial, des éprouvettes possédant la même géométrie mais fissurées par des cœurs expansifs ont été étudiées. Pour ces deux techniques (fissuration par retrait gêné et fissuration par cœur expansif), le suivi de l'auto-cicatrisation se fait par mesures de débit d'air. En complément, une étude a été menée sur des éprouvettes de petites dimensions fissurées par fendage et où l'auto-cicatrisation est quantifiée par tomographie à rayons X. Cette technique présente l'avantage de pouvoir observer l'échantillon en son cœur et de fournir donc des informations sur les mécanismes d'action de l'auto-cicatrisation (surfactive ou en profondeur). Ces méthodes et leurs résultats sont intégrés à ce chapitre.

V.1. Suivi de l'auto-cicatrisation par perméabilité à l'air

V.1.1. Fissuration par retrait gêné

V.1.1.1. Dimensionnement du dispositif

Afin de se rapprocher d'une fissuration réelle des éprouvettes, l'idée initiale était de créer une fissuration par restriction des déformations différées telle qu'elle avait eu lieu sur le chantier de la station d'épuration (voir Introduction). [Briffaut, 2010] présente un dispositif de retrait empêché à l'anneau permettant d'étudier la restriction des déformations différées de matériaux cimentaires (béton) (Figure 75). Cet essai consiste à couler dans un moule une éprouvette en béton autour d'un anneau en laiton instrumentée de jauges de déformations. L'éprouvette est décoffrée après l'atteinte d'une prise suffisante. L'éprouvette est alors placée en conditions de séchage, elle cherche à se restreindre mais ses déformations sont bloquées par l'anneau en laiton. Les déformations de l'anneau en laiton sont enregistrées au cours du temps au niveau des jauges. Elles permettent après analyse de connaître les déformations de l'anneau en béton en condition de séchage. Le blocage des déformations du béton par l'anneau en laiton peut conduire à la fissuration du béton (Figure 75).

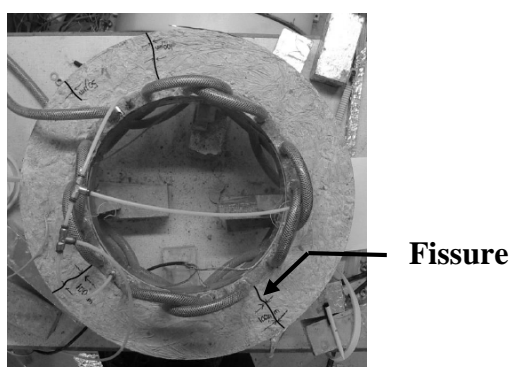


Figure 75. Essai à l'anneau ([Briffaut, 2010])

L'idée est donc d'adapter ce dispositif pour des éprouvettes de mortier afin de suivre l'évolution de l'auto-cicatrisation pour leurs fissures créées par retrait gêné. Le principe de l'essai consiste donc à couler une éprouvette de mortier autour d'un élément en laiton. Après décoffrage (2 jours pour prise suffisante du mortier avec laitier de haut-fourneau), l'éprouvette est placée en conditions de séchage ($25\% \pm 5\%$ HR, $25\text{ °C} \pm 1\text{ °C}$). Après apparition de la première fissure, la taille/le volume de la fissure est quantifiée par microscopie optique et par mesures de débit d'air puis l'éprouvette est placée en conditions de cicatrisation. Un suivi régulier de l'évolution de la taille/du volume de la fissure renseigne sur l'évolution de l'auto-cicatrisation.

L'adaptation du dispositif de l'essai à l'anneau passe d'abord par le choix de la méthode de suivi utilisée pour quantifier le phénomène d'auto-cicatrisation. Le plus simple consiste à suivre l'auto-cicatrisation par microscopie optique (méthode facile et rapide à utiliser) mais seule une information surfacique est obtenue sur la fissure. Pour obtenir une quantification globale de l'auto-cicatrisation, le suivi par débit de fluide passant au travers de la fissure est une solution adaptée. Plusieurs auteurs ont déjà utilisé cette technique aussi bien pour une mesure de débit d'eau que d'air. L'eau pouvant réagir avec la matrice cimentaire pendant l'essai, il était préférable de travailler sur le débit d'air. Ce choix est d'autant plus valide que des travaux récents ([Kishi, 2015], [Muzafalu, 2015]) ont montré qu'un réseau de bulles d'air se développe dans la fissure lorsque l'on fait passer dans celle-ci un courant d'eau. Cette formation entraîne la réduction du débit et peut donc fausser la réduction du débit liée à la formation de nouveaux produits dans la fissure suite au développement de l'auto-cicatrisation. Le dispositif Cembureau, permettant de mesurer la perméabilité à l'air des matériaux cimentaires, peut répondre à ce problème.



Figure 76. Dispositif Cembureau

Ainsi dans un premier temps, le choix de travailler sur des essais type essai à l'anneau et de suivre l'auto-cicatrisation avec un dispositif Cembureau impliquent quelques conditions sur l'éprouvette :

- Le diamètre de l'éprouvette doit être égal à 15 cm ;
- La hauteur de l'éprouvette doit être égale à 5 cm ;
- L'éprouvette doit être pleine (l'anneau de l'essai à l'anneau doit être remplacé par un cylindre métallique plein) ;

- Après fissuration, les éprouvettes étant stockées dans l'eau, le choix du cylindre métallique devra être inerte à l'eau. Le laiton a été retenu. Il présente également l'avantage d'avoir un comportement inerte avec le béton.

Ces premières conditions posées, le choix du reste de la géométrie (notamment du cylindre en laiton) peut être réalisé via le code de calcul Cast3m. Les données d'entrée nécessaire pour modéliser le séchage et le retrait doivent être identifiés en amont par des essais expérimentaux. Dans un premier temps, une campagne expérimentale a été menée sur les formulations CEMI, CEMI+L et CEMIII/A afin de déterminer leur comportement vis-à-vis du retrait endogène et du retrait de dessiccation.

1.1.1. Essais de retraits endogène et de dessiccation

V.1.1.1.1. Principe

Les retraits endogène et de dessiccation ont été mesurés au moyen d'une table de retrait développée pendant la thèse. L'essai consiste à suivre les déformations d'éprouvettes de mortier 4x4x16 (mm³) dans le sens de la longueur. Après le décoffrage des éprouvettes à 2 jours, les éprouvettes pour le retrait endogène sont emballées dans deux couches de papier aluminium autocollant les protégeant de la dessiccation (Figure 77). Pour le retrait de dessiccation, les faces latérales de l'éprouvette sont laissées libres. Seules les deux faces inférieure et supérieure sont recouvertes de deux couches de papier aluminium autocollant (Figure 77). Les plots en laiton situés en parties supérieure et inférieure de l'éprouvette permettent de maintenir l'éprouvette verticalement entre une bille et le capteur LVDT mesurant les déformations de l'éprouvette (Figure 78). Un dispositif d'acquisition permet de suivre l'évolution du retrait pendant 28 jours avec un pas de temps d'une heure. Six éprouvettes sont réalisées pour une même gâchée. Trois sont utilisées pour les mesures de retrait et trois sont utilisés pour le suivi de perte en masse. La table de mesure de retrait permet de suivre 6 éprouvettes en parallèle (2 modules de 3 éprouvettes). Pendant toute la durée de l'essai, l'humidité relative et la température sont suivies. Le dispositif est placé dans une salle contrôlée en humidité et en température ($25\% \pm 5\%$ HR, $25\text{ °C} \pm 1\text{ °C}$).

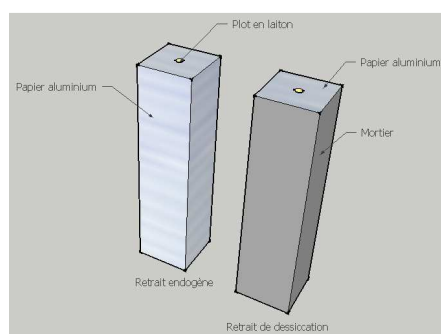


Figure 77. Éprouvettes de retrait endogène et de retrait de dessiccation

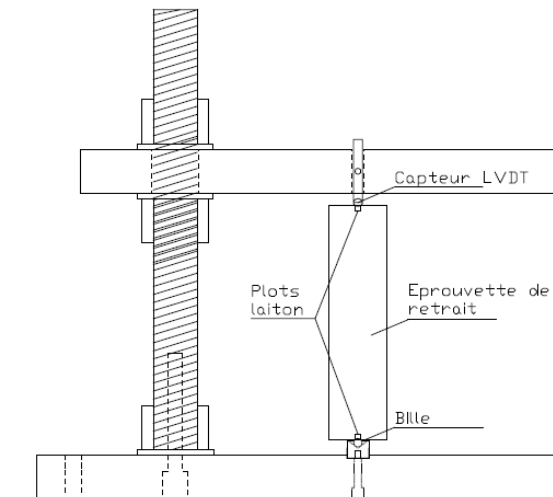


Figure 78. Principe de l'essai de retrait

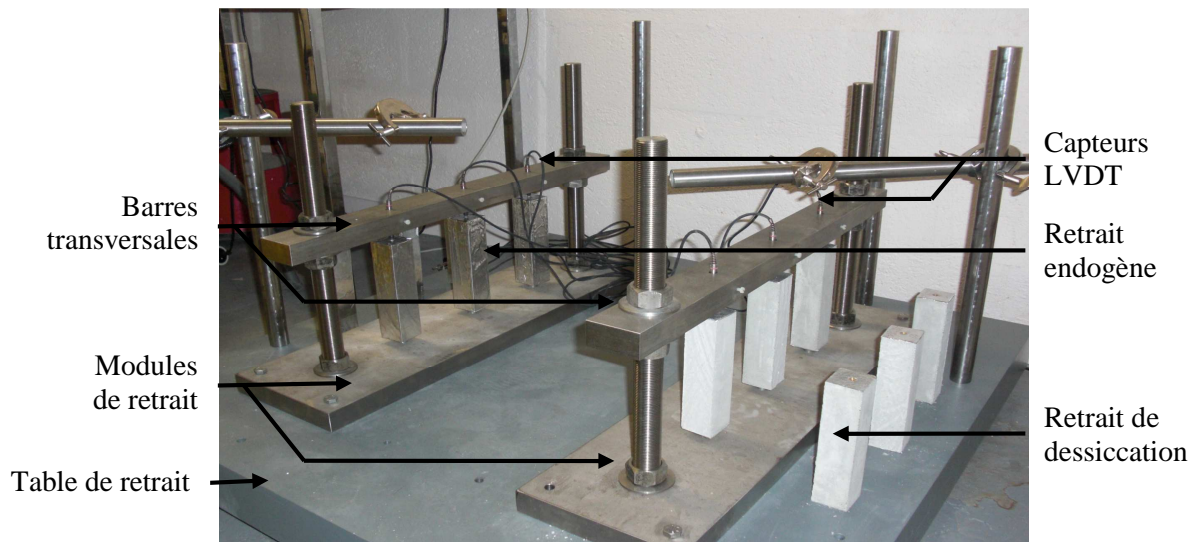


Figure 79. Table de retrait



Figure 80. Module de mesure de retrait (éprouvettes de retrait endogène)

V.1.1.1.2. Validation de la table de retrait

Lors d'une première étude, ce nouveau dispositif a été testé avec trois éprouvettes de retrait endogène de CEMIII/A. Le déplacement de la barre transversale (sur laquelle les capteurs LVDT sont fixés) a été mesuré pendant toute la durée du test au moyen d'un capteur LVDT. La Figure 81 présente le déplacement de la barre ainsi que les déplacements des trois éprouvettes de CEMIII/A. On remarque pendant cet essai que le déplacement de la barre transversale est compris entre -0,001 mm et 0,005 mm. À 28 jours, le déplacement maximal de la barre correspond à environ 0,11% de la valeur moyenne maximale du retrait endogène (-0,044 mm). On remarque des valeurs stables dans le temps pour le déplacement de la barre. Un saut est seulement observé au bout de 4 jours. Mais la stabilité des valeurs avant et après ce point semble indiquer que la table a reçu un choc (dépôt d'une éprouvette sur la table, etc.).

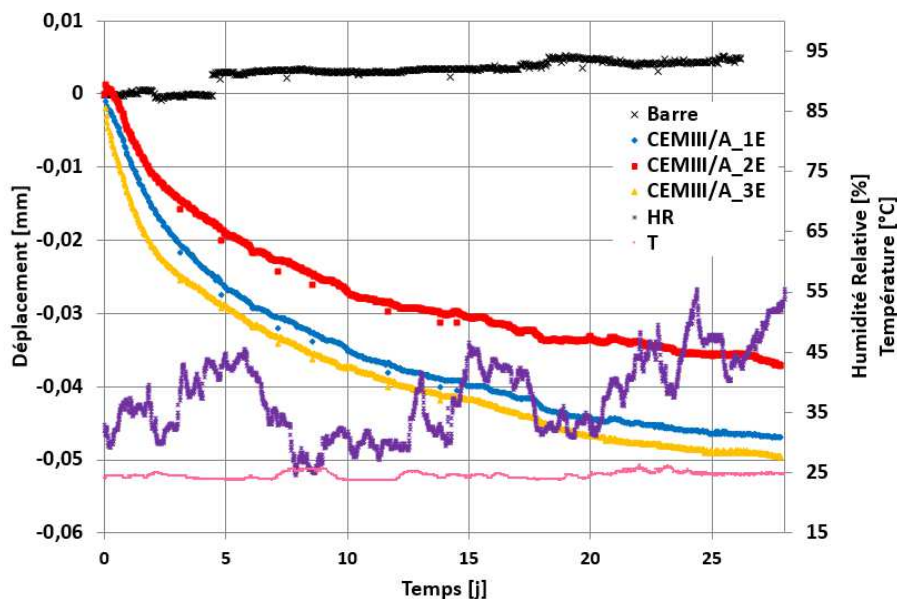


Figure 81. Déplacements de la barre transversale et des trois éprouvettes de CEMIII/A en retrait endogène.

De plus, afin de vérifier le bon déroulement des essais en conditions endogènes, la perte en masse des éprouvettes a été suivie et donne des résultats inférieurs à 0,1% après 28 jours pour toutes les formulations. Ils confirment l'efficacité de la double couche de papier aluminium pour protéger du séchage.

Pour la suite, il est précisé que les essais appelés précédemment « retrait de dessiccation » correspondent en réalité à une mesure du retrait libre. La valeur de retrait endogène moyen est soustraite aux mesures de retrait de ces éprouvettes afin d'obtenir le retrait de dessiccation.

V.1.1.1.3. Résultats

Les courbes de retrait endogène présentées en Figure 82 montrent une différence de comportement entre le jeune âge et le long terme. Le point d'inflexion apparaît dès le premier jour pour le CEMI ; le retrait endogène est plus important pour cette composition durant le premier jour que pour les deux autres formulations. Le retrait endogène du CEMIII/A se développe cependant très rapidement atteignant à la fin de la première journée un retrait similaire au CEMI ($58 \mu\text{m.m}^{-1}$) Ceci peut s'expliquer

par l'hydratation plus rapide de ces deux formulations le premier jour et donc la formation d'un réseau poreux plus rapidement, limitant les déplacements hydriques et augmentant les pressions sur le squelette. Des mesures par porosimétrie au mercure ont été réalisées afin de déterminer la porosité et les familles de pores principaux à 2 jours et à 7 jours d'hydratation pour les trois formulations. Les résultats sont présentés dans le Tableau 27. Ils montrent que pour le CEMIII/A sa porosité totale (19,9%) est supérieure à celles des formulations CEMI et CEMI+L (respectivement 18,02% et 18,66%), les familles pores principaux sont en revanche plus fines (0,009 et 0,040 μm contre 0,013 et 0,040 μm pour le CEMI et 0,007 et 0,226 μm pour le CEMI+L). Ces réseaux poreux plus fins pour le CEMI et le CEMIII/A justifient des retraits endogènes plus importants en lien avec des pressions capillaires plus importantes. À partir du deuxième jour, les retraits endogènes des ciments au laitier continuent d'augmenter, dépassent celles du CEMI. À 28 jours, les retraits endogènes du CEMI+L et du CEMIII/A dépassent respectivement le retrait du CEMI de 40 $\mu\text{m.m}^{-1}$ et de 100 $\mu\text{m.m}^{-1}$. Ainsi, plus la contenance en laitier augmente dans le matériau, plus le retrait endogène est important. La formation d'un réseau poreux plus tardif mais également plus fin comparé au CEMI peut expliquer l'augmentation des pressions capillaires et donc des déformations au sein de ces matériaux. Si la diminution de la porosité totale est globalement similaire pour les trois formulations entre 2 jours et 7 jours, on remarque que les diminutions du diamètre des familles de pores principaux est plus importantes pour le CEMI+L (passe 0,226 μm à 0,127 μm). Pour le CEMI, la deuxième famille de pores principaux a une taille plus importante à 7 jours qu'à 2 jours (0,063 μm à 7 jours contre 0,040 μm à 2 jours). L'ensemble de ces résultats peuvent confirmer une évolution du retrait endogène moins importante pour le CEMI avec le temps. De plus, il a été vu précédemment pour le CEMI+L que le développement des résistances est plus long et donc la matrice a moins de résistance face à ces contraintes. Ces résultats s'accordent avec ceux de [Chern, 1989], [Han, 2000] et [Pertué, 2008].

Tableau 27. Résultats porosité au mercure à 2 jours et 7 jours pour les formulations CEMI-CEMI+L-CEMIII/A

	2 jours			7 jours		
	Porosité totale [%]	Familles de pores principaux [μm]		Porosité totale [%]	Familles de pores principaux [μm]	
CEMI	18,02	0,013	0,040	15,36	0,014	0,062
CEMI+L	18,66	0,007	0,226	17,71	0,011	0,127
CEMIII/A	19,90	0,009	0,040	17,62	0,016	0,040

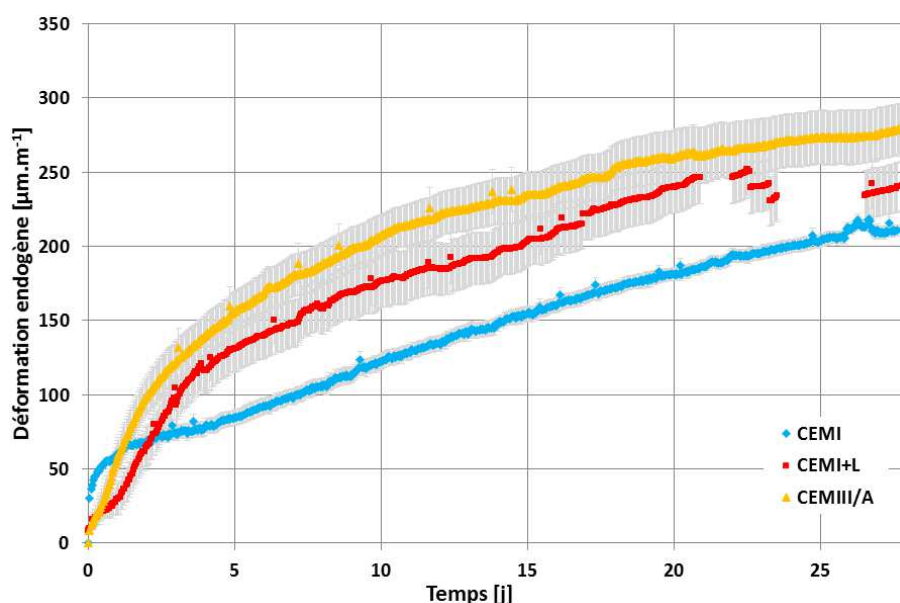


Figure 82. Retrait endogène moyen en fonction du temps pour le CEMI, CEMI+L et CEMIII/A

La Figure 83 présente les courbes de retrait de dessiccation en fonction du temps (mise en dessiccation à 2 jours soit le jour du décoffrage). Tout comme le retrait endogène, deux pentes se distinguent. Au jeune âge (avant 5 jours), on peut voir que le retrait de dessiccation est plus important pour les ciments contenant du laitier que pour le CEMI. Mais les points d'inflexion sont très différents pour les trois formulations. Pour le CEMIII/A et le CEMI+L, le changement a lieu respectivement à 3 et 6 jours tandis qu'il a lieu à 11 jours pour le CEMI. De plus, la valeur du retrait en ce point croît quand la proportion de laitier diminue (respectivement pour le CEMI, le CEMI+L et le CEMIII/A : $561 \mu\text{m.m}^{-1}$, $368 \mu\text{m.m}^{-1}$ et $303 \mu\text{m.m}^{-1}$). Le retrait de dessiccation durant les cinq premiers jours est plus important et plus rapide pour le CEMIII/A expliqué par son réseau poreux plus fins au jeune âge (famille de pores principales $0,040 \mu\text{m}$ à 2 jours d'hydratation, Tableau 27). En revanche, durant le premier jour, il est plus important pour le CEMI que pour le CEMI+L. Cette différence peut s'expliquer par un réseau poreux plus grossier pour le CEMI+L et une réaction plus tardive de l'hydratation qui se traduit par une plus grande quantité d'eau libre migrant facilement à la surface pour s'évaporer notamment dans une ambiance à 25% HR. Ensuite, le réseau poreux du CEMI+L se développe et est plus fin que le CEMI, ce qui entraîne de plus fortes pressions capillaires. Le phénomène se stabilise plus rapidement pour les ciments au laitier que pour le CEMI, d'où le ralentissement du retrait de dessiccation après le point d'inflexion. Cette stabilisation vient du fait que la plupart de l'eau libre s'étant évaporée durant le premier jour pour les ciments au laitier et leur migration étant bloquée par le réseau plus fin d'où la progression du retrait endogène mais plus du retrait de dessiccation. À 28 jours, le retrait de dessiccation du CEMI dépasse les retraits de dessiccation du CEMI+L de $245 \mu\text{m.m}^{-1}$ et de $173 \mu\text{m.m}^{-1}$ pour le CEMIII/A. Les variations moyennes pour les formulations CEMI, CEMI+L et CEMIII/A durant les 28 jours de mesures sont respectivement de 4,3% ; 12,4% et 12,2%. Pour [Ryan, 1988], le laitier n'impact pas le retrait de dessiccation. D'autres auteurs trouvent que le laitier augmente le retrait de dessiccation et que les bétons au laitier sont plus sensibles à la fissuration ([Dubovoy, 1986], [Darquennes, 2009]). Cependant pour [Chern, 1989] et [Darquennes, 2009], après un long temps de séchage (supérieur à 8 semaines à 50% HR), le retrait de dessiccation est moins important pour les ciments au laitier. Dans notre étude, le temps de séchage est plus court mais les conditions ambiantes très sèches (25% HR)

conduisent à un départ d'eau libre plus rapide que dans les études citées précédemment ce qui peut expliquer des résultats similaires à de longs périodes de séchage.

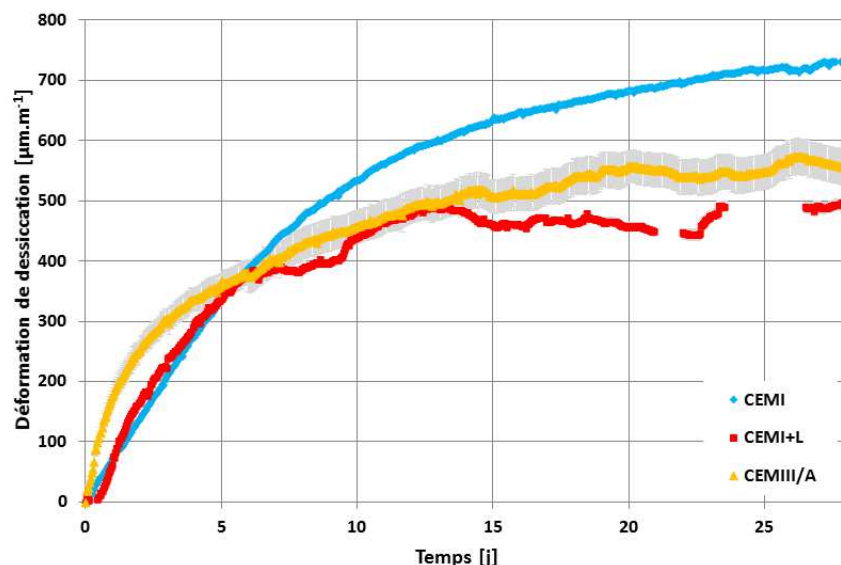


Figure 83. Retrait de dessiccation moyen en fonction du temps pour le CEMI, CEMI+L et le CEMIII/A

L'exploitation des précédents résultats est en partie expliquée par le départ plus rapide de l'eau libre dans le cas des ciments au laitier. Sur la Figure 84 présentant les courbes de perte en masse, on constate que lors du premier jour, la perte en masse des éprouvettes est plus importante pour le CEMI+L (3,3%) que pour le CEMIII/A (1,6%) et pour le ciment Portland (1,2%). Ces résultats sont corrélés au départ de l'eau libre plus rapide dû à la formation du réseau poreux plus tardivement et à l'hydratation plus lente. Après activation de l'hydratation du laitier, le réseau poreux fin se forme, les pertes en masse des ciments au laitier se stabilisent. Ainsi les pertes en masse du CEMI+L et du CEMIII/A se stabilisent respectivement à 5,5 jours et 4,8 jours pour atteindre à 28 jours une perte de 5,7% et 3,3%. À 28 jours la perte en masse du CEMI est de 4%. La formation du réseau poreux du CEMIII/A est plus rapide grâce à la plus grande réactivité de ce ciment et donc à une meilleure hydratation à 1 jour. Ce résultat se corrèle avec les résultats des résistances à la compression et traction présentés précédemment où dès le jeune âge, le CEMIII/A possède des résistances plus importantes que le CEMI et le CEMI+L. Les écart-types calculés pour les formulations de CEMI, CEMI+L et CEMIII/A sont respectivement de $\pm 0,19\%$, $\pm 0,05\%$ et $0,03\%$.

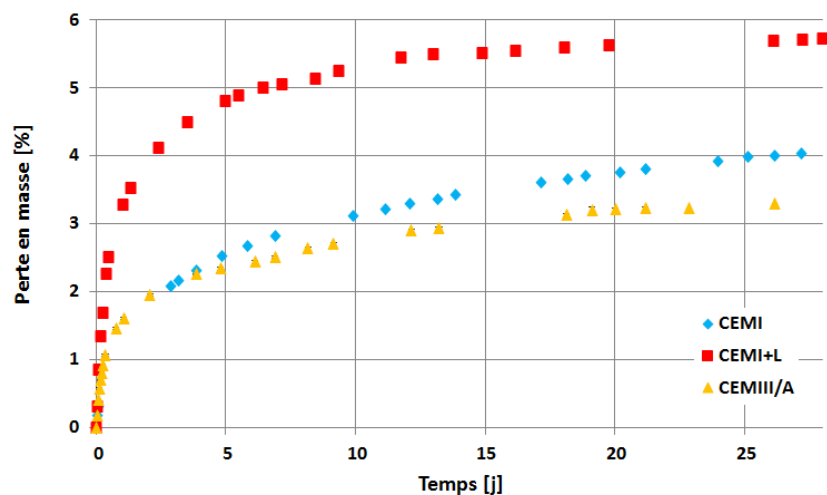


Figure 84. Perte en masse moyenne en fonction du temps pour le CEMI, CEMI+L et le CEMIII/A

La corrélation des résultats de retrait de dessiccation et de perte en masse (Figure 85) montre la présence d'une double pente. Ces résultats sont similaires à ceux obtenus par [Granger, 1996] et [Samouh, 2012]. La première pente correspond aux comportements des éprouvettes le premier jour de séchage. Les valeurs des pentes sont présentées dans le Tableau 28. Elles montrent que le CEMI a des pentes plus importantes dans les deux cas. Ensuite, le CEMIII/A possède des pentes supérieures à celles du CEMI+L. La pente supérieure du CEMI s'explique par une perte en masse moins importante durant le premier jour due au développement plus rapide du réseau poreux et donc des contraintes plus importantes dans le squelette. En revanche à très jeune âge (inférieur à 1 jour), les pertes en masse sont importantes pour les ciments au laitier car le réseau poreux étant peu développé, l'eau libre va s'évaporer facilement. Cette migration n'était pas gênée, elle développe peu de contraintes et donc de retrait. Passé le premier jour, le réseau poreux s'affine dans ces matériaux et donc le retrait est plus important.

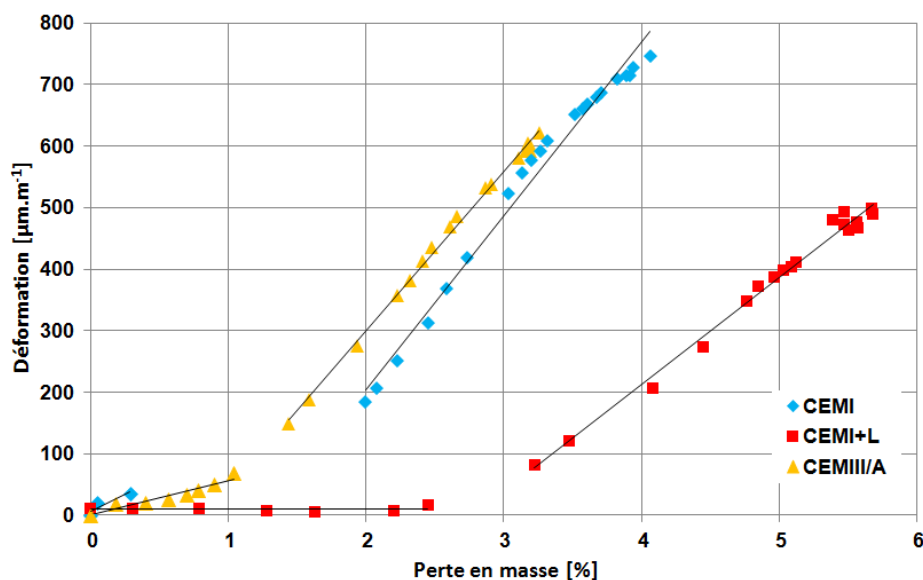


Figure 85. Courbes de retrait de dessiccation en fonction de la perte en masse pour le CEMI, CEMI+L et le CEMIII/A

	CEMI	CEMI+L	CEMIII/A
Pente 1	108,12	0,55	56,44
Pente 2	281,26	174,00	258,51

Tableau 28. Pente des courbes de retrait de dessiccation en fonction de la perte en masse

Les valeurs des pentes trouvées sont utilisées pour la modélisation afin de dimensionner l'anneau (essai de retrait gêné) pour le suivi de l'auto-cicatrisation. Le CEMI+L correspond à la formulation développant le moins de retrait de dessiccation et est donc plus difficile à fissurer. Les paramètres d'entrées du code de calcul ont donc été calés sur ces valeurs.

V.1.1.2. Dispositif final

Suite à la modélisation Cast3m, le dispositif de retrait restreint basé sur un cylindre en laiton a pu être dimensionné. La géométrie retenue est constituée d'un cylindre de diamètre 60 mm et d'une encoche de 23,58 mm laissant une épaisseur de mortier entre l'encoche et le périmètre extérieure de l'éprouvette de 23,5 mm. La géométrie et la forme du cylindre en laiton sont présentées la Figure 86. La géométrie finale de l'éprouvette de l'essai à l'anneau est présentée en Figure 87

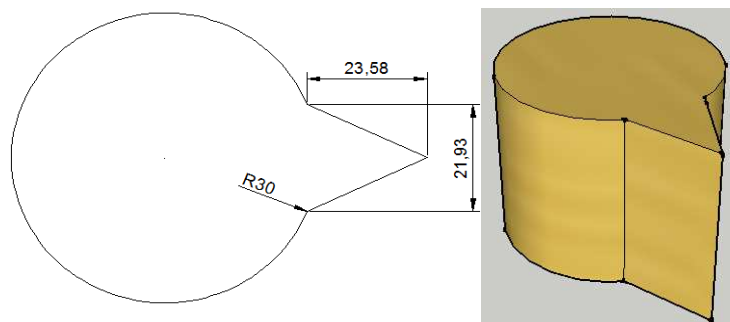


Figure 86. Géométrie du cylindre en laiton (en mm)

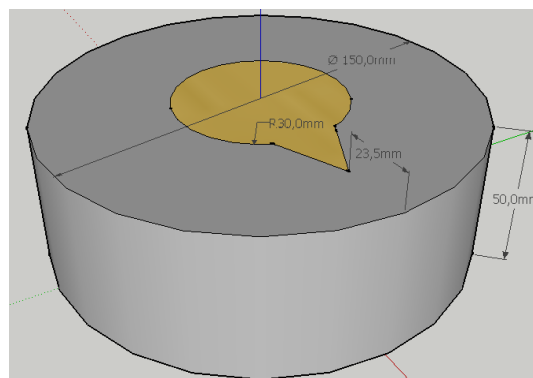


Figure 87. Géométrie de l'éprouvette de l'essai à l'anneau (en mm)

V.1.1.3. Résultats

Après 14 jours de séchage, seule l'éprouvette de CEMI a fissuré. Les éprouvettes CEMI+L et CEMIII/A n'ont jamais présenté de fissuration et non donc jamais pu être utilisées pour suivre l'auto-cicatrisation. Cependant, les résultats obtenus pour l'éprouvette de CEMI sont présentés ci-dessous.

Après observation de la fissuration pour le CEMI (Figure 88), l'éprouvette a été placée dans le dispositif Cembureau afin de quantifier le débit passant au travers de la fissure le jour de sa formation (pression de confinement : 5 bars ; pression d'entrée : 2 bars ; pression de sortie : 1 bar). Ensuite, l'éprouvette a été mise sous eau pendant 21 jours. Après cette date, l'éprouvette a été séchée pendant 24 h à 35°C puis de nouveau placée dans le Cembureau (l'éprouvette doit être sèche pour réaliser la mesure de débit d'air). Une nouvelle mesure est effectuée afin de connaître le débit passant au travers de la fissure cicatrisée. Pour chaque jour testé, deux ou trois mesures de débit sont réalisées puis moyennées. Les résultats moyens sont présentés dans le Tableau 29.

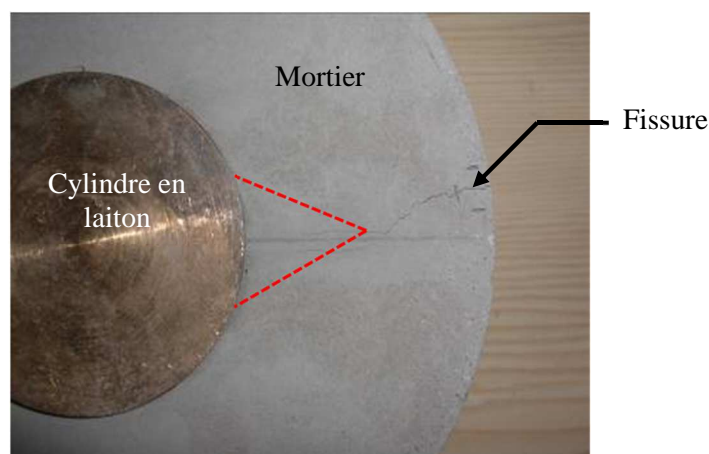


Figure 88. Fissuration par retrait gêné du CEMI

	Débit [l.min ⁻¹]
CEMI_0j	1,9 ± 0,006
CEMI_21jours	0,7 ± 0,004

Tableau 29. Résultats des mesures de débit d'air pour le CEMI

Les résultats montrent qu'après 21 jours de stockage, le débit dans la fissure a diminué de plus de 50% témoignant de la formation de produits dans la fissure. L'observation au microscope optique des surfaces inférieures et supérieures de l'éprouvette après 7 et 21 jours de stockage à l'eau sont présentées en Figure 89. À l'aide du logiciel ImageJ, la taille de la fissure a été quantifiée en moyennant 4 points de mesures pour chaque face de l'éprouvette (121,8 µm le jour de la fissuration). La surface moyenne de la fissure a également été déterminée. Ces résultats sont présentés dans le Tableau 30. Les valeurs montrent une diminution importante de la taille moyenne de la fissure dès 7 jours de stockage (30%). Ensuite la fissure continue de diminuer au point qu'après 21 jours de stockage elle est difficile à quantifier (diminution de 65%). Si sur certaines zones, la fissure reste ouverte. Cependant la quantification de la surface de la fissure témoigne d'une réduction importante de sa surface et donc du passage d'une fissure continue à discontinue.

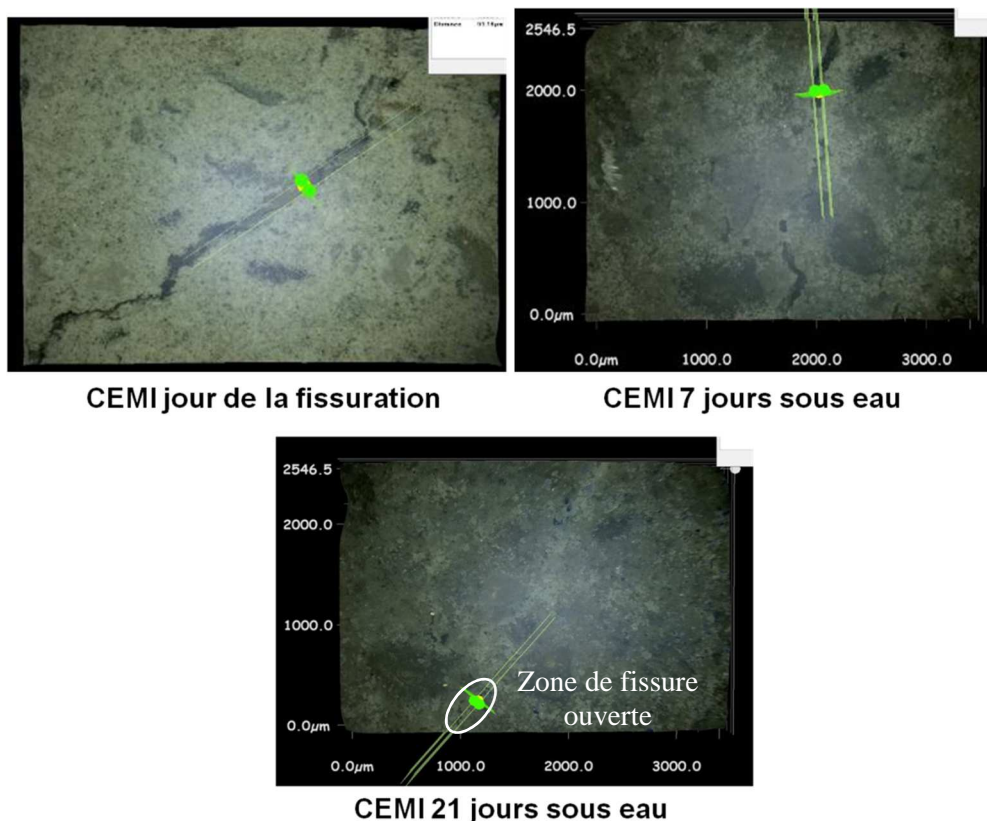


Figure 89. Observations au microscope optique de l'évolution de la taille de la fissure

	Largeur moyenne [µm]	Surface [mm²]
CEMI_jour de fissuration	121,8	0,354
CEMI_7jours	82,7	0,208
CEMI_21jours	42,3	0,020

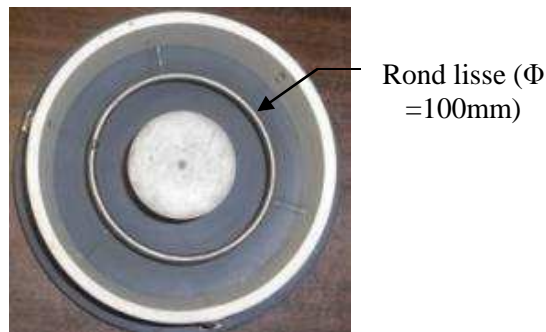
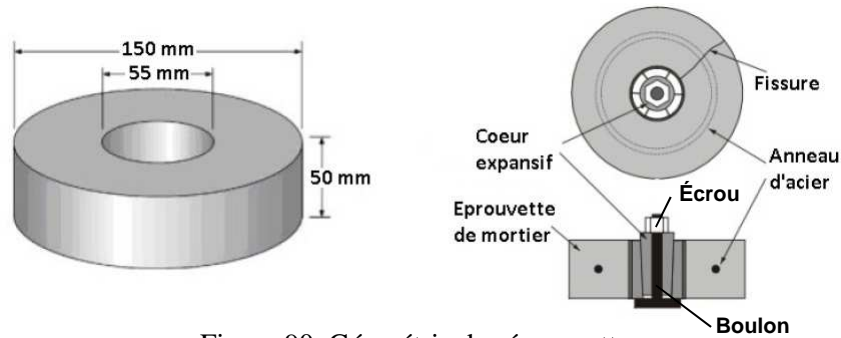
Tableau 30. Quantification de la taille et de la surface de la fissure après auto-cicatrisation

Ainsi, malgré les résultats satisfaisants obtenus pour l'éprouvette de CEMI, cet essai a été abandonné par la suite. La non-fissuration observée pour les éprouvettes de CEMI+L et CEMIII/A peut s'expliquer par le retrait de dessiccation moins important de ces matériaux dans une ambiance à 25% d'humidité relative. Malgré l'utilisation des données plus défavorables de retrait de dessiccation pour la modélisation, les contraintes développées dans ces matériaux n'ont pas permis la fissuration. Ces résultats peuvent provenir de la non-prise en compte du fluage dans le modèle qui engendre une relaxation des contraintes en traction. Une autre géométrie permettrait peut-être d'assurer la fissuration de l'éprouvette. Cependant, les éprouvettes annulaires utilisées pour les éprouvettes fissurées par cœur expansif (chapitre 1) possèdent une géométrie proche de l'essai développé ici. Elles permettent également le suivi de l'auto-cicatrisation par mesures de débit d'air et par microscopie optique. Elles présentent l'avantage de pouvoir contrôler le moment et la taille de la fissure. Elles permettent de s'approcher d'un cas réel de fissuration par retrait gêné (fissure entre 50 et 150 µm au jeune âge). De plus, cette technique développée à l'université de Sherbrooke est déjà utilisée depuis une dizaine d'années (projets de maîtrise et doctorat) et bénéficie donc d'un bon retour d'expériences. Elle est donc choisie comme méthode alternative à l'essai de retrait gêné présenté précédemment.

V.1.2. Fissuration par cœur expansif

V.1.2.1. Fonctionnement du dispositif

Cet essai consiste à créer une fissure de largeur contrôlée dans une éprouvette de forme cylindrique au moyen d'un cœur métallique expansif. La géométrie réelle de l'éprouvette est présentée en Figure 90. Elle est équipée d'une armature en acier (rond lisse) en son cœur permettant un comportement plus ductile du mortier (Figure 91).



Les moules utilisés sont présentés en Figure 91. Ils possèdent en leur centre un cylindre en téflon ($\Phi = 55 \text{ mm}$) donnant aux éprouvettes une forme annulaire. Les moules sont remplis en deux passes puis protégés de la dessiccation avant d'être décoffrés au bout de 2 jours. Le jour du démoulage, le cylindre en téflon est retiré et l'éprouvette est placée dans une Ébre humide (99% HR, 23 °C) jusqu'à la veille du jour de fissuration. Par la suite, les cœurs expansifs sont placés dans le vide laissé par le cylindre en téflon.

La veille de la fissuration, chaque échantillon est surfacé au moyen d'une meule diamantée afin d'obtenir des surfaces d'éprouvettes parallèles et de supprimer les défauts de surface provenant de l'arasement et des éléments de protection contre la dessiccation. Ensuite, les éprouvettes sont séchées pendant 24 h à 35°C. Cette étape sèche l'eau présente dans les pores et est indispensable pour réaliser l'essai de perméabilité à l'air correctement. [Argouges, 2010] a montré que cette étape de séchage n'est pas sans conséquence sur l'auto-cicatrisation. Une éprouvette fissurée et laissée pendant 6 mois en conditions stockage présente une diminution plus importante du débit d'air passant au travers de la fissure, qu'une éprouvette qui a subi un séchage à 1 et 3 mois après stockage. Dans notre étude, toutes les éprouvettes sont séchées à 1, 3 et 6 mois. Il est donc considéré qu'elles ont toutes subi le même endommagement vis-à-vis de l'auto-cicatrisation.

Le jour de la fissuration, on vient placer au centre de l'éprouvette un anneau en plastique (PVC) dans lequel est inséré le cœur expansif (Figure 92). Il permet une répartition homogène des efforts transmis par le cœur sur l'éprouvette. Le cœur expansif est composé de six pétales métalliques et d'un cylindre tronconique (Figure 92). Le cylindre tronconique est enduit de graisse avant d'être placé au centre des six pétales eux-mêmes placés dans l'anneau en plastique. La graisse facilite le glissement entre le cylindre tronconique et les pétales. La fissuration est ensuite contrôlée au moyen d'un boulon et d'un écrou (Figure 90) qui vont progressivement enfoncer le cylindrique tronconique dans les pétales. L'enfoncement vertical du cylindre tronconique engendre un déplacement horizontal des pétales. Des contraintes de traction se développent dans l'éprouvette et conduisent à la fissuration.

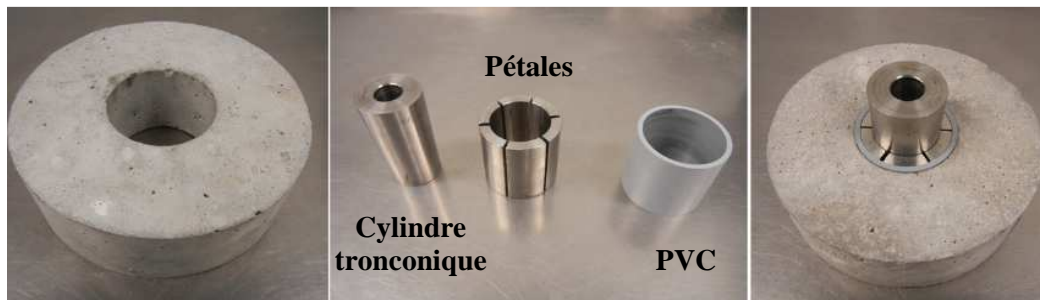


Figure 92. Montage du cœur expansif dans l'éprouvette de mortier annulaire [Ducasse-Lapeyrusse, 2014]

La taille de la fissure est mesurée au moyen d'un microscope optique (Figure 93). L'ouverture de fissure considérée est la moyenne de dix mesures réalisées sur les deux faces de l'éprouvette. Pour s'approcher des conditions de fissuration par retrait gêné au jeune âge, trois types d'ouvertures de fissures (50, 100 et 150 μm) ont été réalisés 7 jours après le coulage. Pour comprendre également l'impact de l'âge de fissuration, une deuxième série d'éprouvettes a été fissurée à 28 jours pour les mêmes tailles de fissures. Pour être valide, la fissure créée doit être radiale, droite, les faces inférieure et supérieure doivent être parallèles et l'écart maximal d'ouverture entre les deux faces doit être de $\pm 20 \mu\text{m}$. Lorsqu'une fissure valide est repérée, l'éprouvette dispose en général de plusieurs fissures. Pour étudier uniquement la fissure valide, un film en aluminium autocollant est placé sur l'éprouvette. Il recouvre toutes les fissures non valides et laisse celle valide ouverte. Enfin, l'éprouvette est placée dans une cellule de perméabilité (Figure 94) qui donne le débit d'air passant dans la fissure. La cellule de perméabilité est reliée à une pompe à vide permettant d'étirer la membrane en latex de la cellule et de mettre l'éprouvette en place. Ensuite, une pression de 1 bar va mettre la membrane et l'éprouvette au contact, assurer le confinement et éviter tout débit de fuite. La mesure des fuites au niveau de la membrane réalisée sur une éprouvette recouverte entièrement de papier aluminium autocollant révèle un débit de $0,03 \text{ l.min}^{-1}$ (soit en moyenne 1% des débits mesurés sur les éprouvettes fissurées). Une pression de 1 bar est ensuite appliquée en entrée de la cellule permettant le passage de l'air dans la fissure. La pression de sortie correspond à la pression de la pièce mesurée par un baromètre ($\sim 0,950$ bar).



Figure 93. Microscope optique

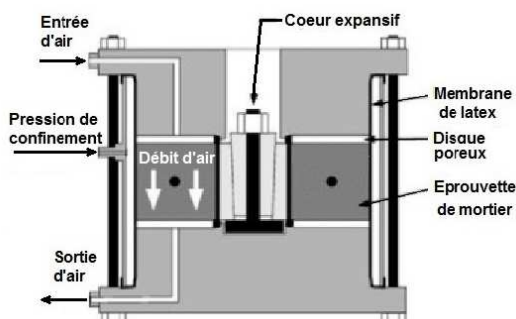


Figure 94. Cellule de perméabilité

L'essai fini, l'éprouvette est placée dans une chambre humide contrôlée en humidité (99 % HR) et température (23 °C).

Le suivi de l'auto-cicatrisation se fait après un, trois et six mois de stockage dans la chambre humide. La veille, les éprouvettes sont de nouveau séchées pendant 24 h à 35 °C. Le jour de la fissuration, l'ouverture de fissure est mesurée au moyen du microscope optique et le débit d'air au moyen de la cellule de perméabilité.

V.1.2.2. Validation des fissures le jour de fissuration

Comme il a été expliqué précédemment, la fissure créée le jour de fissuration doit répondre à certains critères géométriques

Dans un premier temps, les travaux menés ont été comparés avec [Argouges, 2010] et [Ducasse-Lapeyrosse, 2014]. Lors de ces projets de recherche, ces derniers avaient trouvé une équation reliant le débit d et l'ouverture de la fissure w (jour de la fissuration) du type $d = a.w^3 + b.w^2 + c.w + e$ avec un indice des moindres carrés égal à 0,93. Ces résultats se rapprochaient de ceux obtenus par [Reinhardt, 2003]. Afin de vérifier la cohérence de la campagne expérimentale menée ici, la bonne corrélation entre les débits et les ouvertures de fissures obtenus le jour de la fissuration, les premiers résultats ont été intégrés aux travaux [Argouges, 2010] et sont présentés en Figure 95. La nouvelle équation obtenue est de la même forme et son indice des moindres carrés est égal à 0,91. Dans l'ensemble, les débits trouvés

pour les trois catégories de fissures (50 μm - 100 μm - 150 μm) sont cohérents pour les trois études. Ces résultats valident les premières observations faites au microscope des éprouvettes pour estimer les ouvertures de fissures le jour de la fissuration et donc valident les fissures créées. Les éprouvettes n'ayant pas remplies les conditions géométriques et les mesures de débit n'ont pas été retenues pour l'étude.

On note cependant que l'indice des moindres carrés est faible pour valider l'équation du type $d = a.w^3 + b.w^2 + c.w + e$ qui exprime le débit en fonction de l'ouverture de la fissure. Le modèle développé par [Rastiello, 2014] pour exprimer la perméabilité permet de bien représenter les résultats de notre étude si on peut considérer une perméabilité pour des éprouvettes fissurées. Ces résultats sont présentés en Annexe 4.

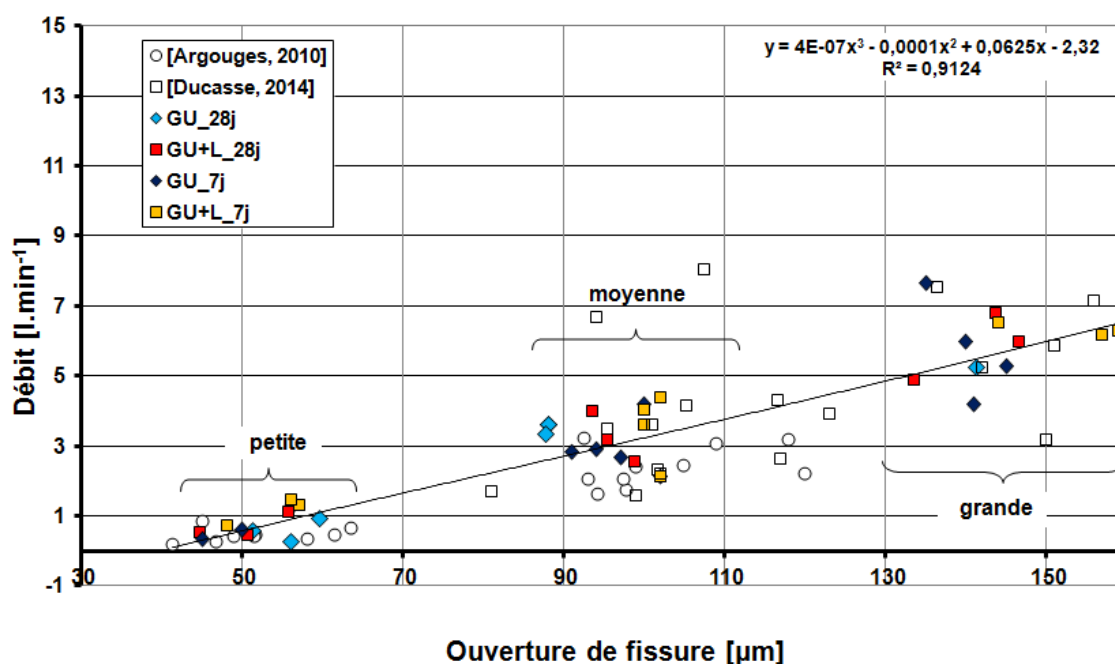


Figure 95. Corrélation débit - ouverture de fissure des cœurs expansifs le jour de la fissuration

V.1.2.3. Observations au microscope optique de l'évolution de la surface de la fissure

Avant de passer aux résultats de l'évolution du débit d'air dans la fissure, nous avons observé l'évolution de la surface de la fissure par microscopie optique pour plusieurs échantillons. Cette observation permet de quantifier l'ouverture superficielle de fissure moyenne en partie inférieure et supérieure de l'éprouvette.

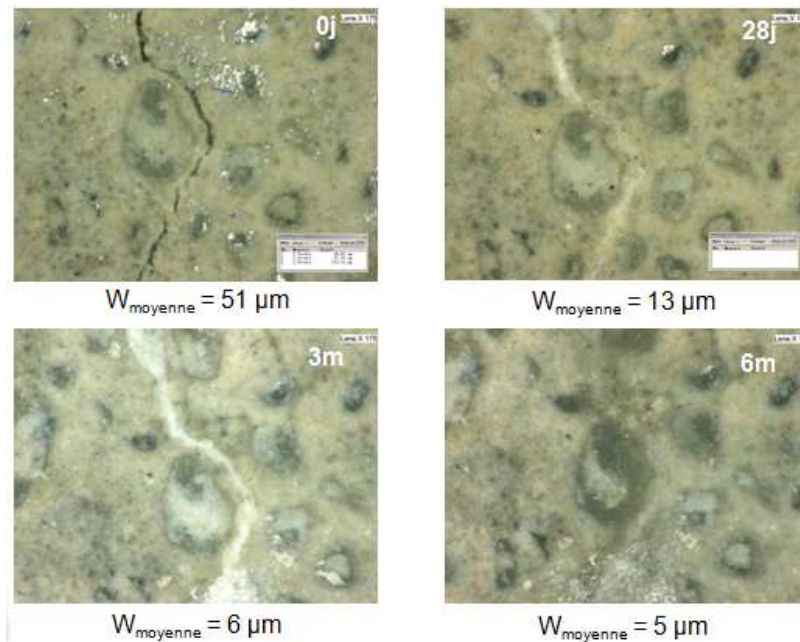


Figure 96. Observations au microscope optique et mesure d'ouverture moyenne de la fissure en partie supérieure de l'éprouvette GU+L fissurée à 28 jours

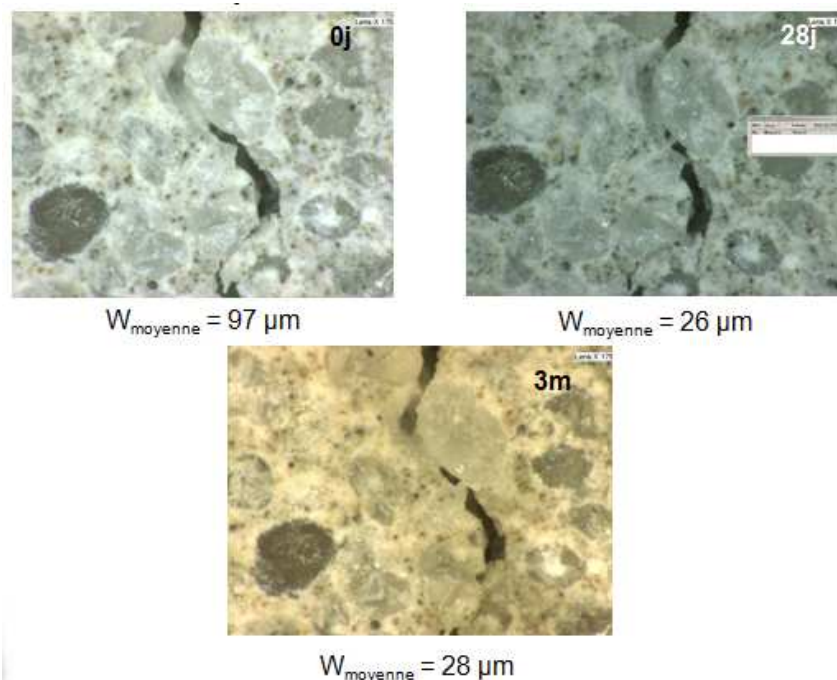


Figure 97. Observations au microscope optique et mesure d'ouverture moyenne de la fissure en partie supérieure de l'éprouvette GU fissurée à 7 jours

Sur les Figure 96, on remarque que dès 1 mois en conditions de cicatrisation la fissure paraît refermée en surface (diminution de la taille de la fissure de 75%). Ensuite après 3 et 6 mois de stockage en chambre humide, il est même difficile de prendre les mesures de la taille de fissure au microscope optique.

Sur la Figure 97, la progression de l'auto-cicatrisation ne se distingue pas aussi bien. Certaines zones ont cicatrisé mais d'autres ne présentent presque aucun signe de cicatrisation. Cette différence s'explique principalement par la présence de granulats dans cette zone de la fissure. La cicatrisation

étant due à l'hydratation des grains anhydres de la matrice et à sa carbonatation, un granulat situé au niveau des parois de la fissure ne va pas présenter de cicatrisation. Quelques produits auront pu se former en solution et se déposer sur le granulat mais cela ne suffit pas à refermer la fissure. Les valeurs d'ouverture de la fissure données sous chaque image correspondent à la moyenne de 10 valeurs d'ouvertures prise le long de la fissure sur la face supérieure (et non pas seulement sur l'image donnée ici). Pour la Figure 97, l'ouverture moyenne diminue de 76% après 3 mois en conditions d'auto-cicatrisation. Cette réduction témoigne de la cicatrisation de l'ensemble de la fissure. Seule la zone ayant une forte concentration de sable au niveau des nus de la fissure a présenté peu de cicatrisation.

Les observations au microscope optique ont également permis de mettre en avant une différence de cicatrisation entre les parties supérieure et inférieure des éprouvettes (Figure 98). Cette différence peut provenir du stockage des éprouvettes dans la chambre humide à 99% HR. Dans la salle de stockage, l'ambiance humide est assurée par des sprinklers situés au plafond. Il est remarqué que de l'eau stagne sur les parties supérieures des éprouvettes (Figure 99). Ainsi plus de produits en général sont formés sur cette face plutôt que sur la partie inférieure (Figure 98). La mesure du débit d'air passant au travers de la fissure permet d'avoir une information globale sur l'évolution de l'auto-cicatrisation et donc de s'affranchir des limites de la microscopie optique (informations superficielles).

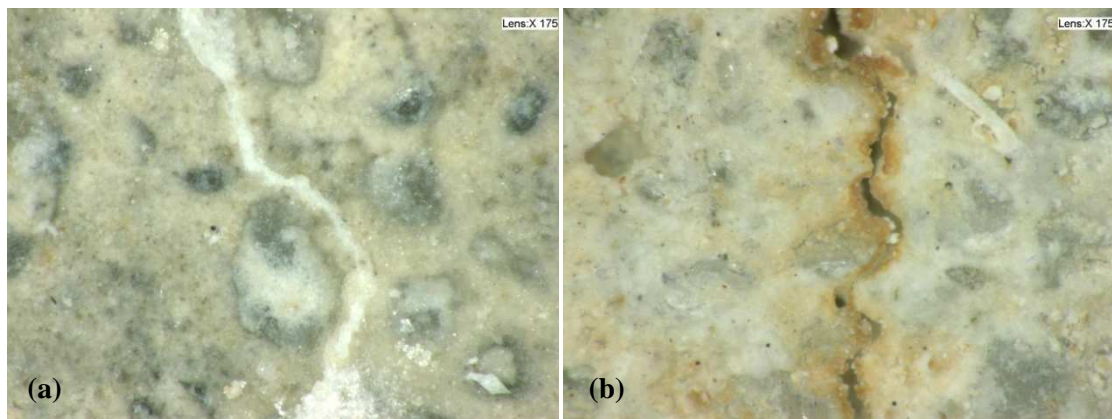


Figure 98. Comparaison des parties supérieure (a) et inférieure (b) de l'éprouvette GU+L fissurée à 28 jours (ouverture initiale de la fissure : 51 μm)



Figure 99. Stockage en chambre humide

V.1.3. Quantification de l'auto-cicatrisation par mesures de débit d'air

Les résultats moyens obtenus pour les fissurations à 7 jours et 28 jours sont présentés sur les Figure 100 et Figure 101. Les résultats correspondent à la moyenne des débits mesurés pour trois échantillons dans chaque catégorie (âge de fissuration, taille de fissure, formulation). Seuls les points à 180 jours

sont la moyenne de deux échantillons car après le suivi à 90 jours, un des échantillons a été utilisé pour les observations au MEB.

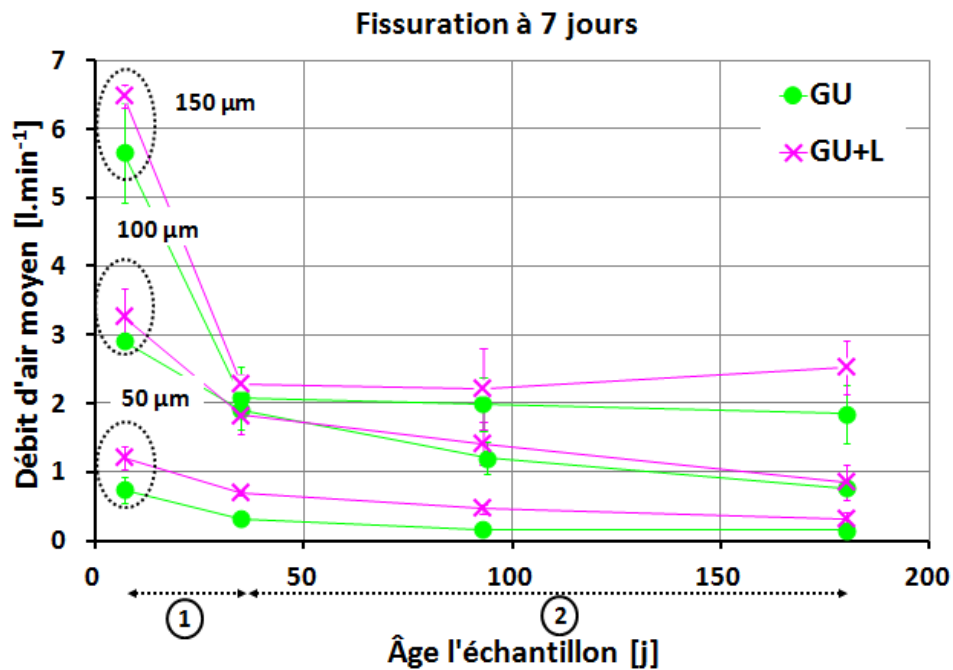


Figure 100. Évolution du débit d'air moyen dans la fissure pour les éprouvettes GU et GU+L fissurées à 7 jours

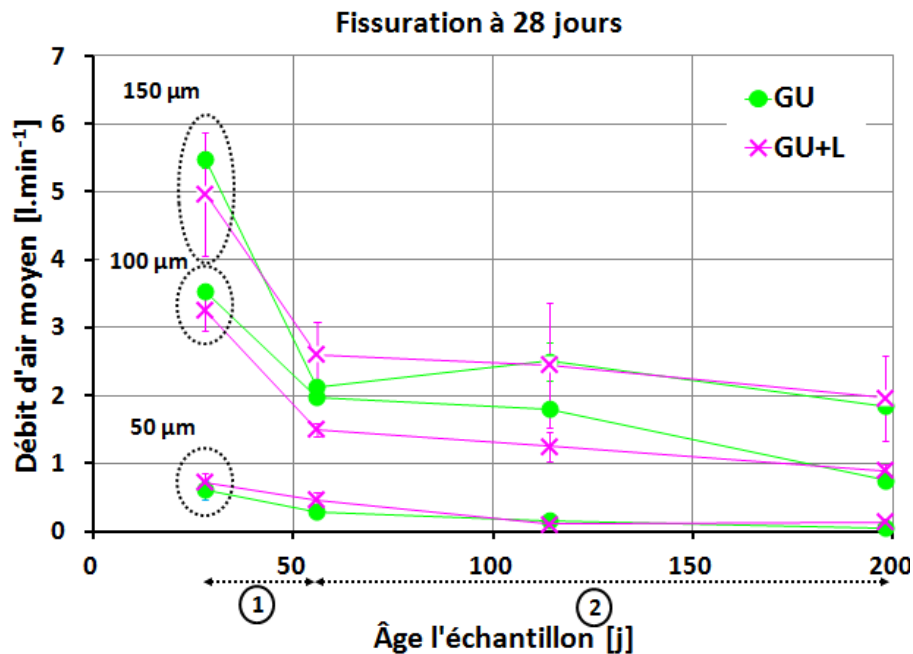


Figure 101. Évolution du débit d'air moyen dans la fissure pour les éprouvettes GU et GU+L fissurées à 28 jours

V.1.3.1.1. Impact de l'âge de fissuration

Les Figure 100 et Figure 101 présentent respectivement l'évolution des débits d'air dans la fissure pour une fissure à 7 jours et à 28 jours. Si l'on regarde dans un premier temps les fissures de 150 µm, les débits initiaux pour les deux formulations sont proches quel que soit l'âge de fissuration. Les fissures à

7 jours, ont un débit de $5,7 \pm 1,4 \text{ L.mm}^{-1}$ pour le GU et $6,5 \pm 0,3 \text{ L.mm}^{-1}$ pour le GU+L. Les fissures à 28 jours, ont un débit de $5,5 \pm 0,2 \text{ L.mm}^{-1}$ pour le GU et $5,0 \pm 1,8 \text{ L.mm}^{-1}$ pour le GU+L. Après 1, 3 et 6 mois de stockage, malgré la différence d'âge de fissuration, les évolutions des débits sont similaires. Par exemple après 1 mois, les débits mesurés pour les fissures initiales à 7 jours sont de $2,1 \pm 0,8 \text{ L.mm}^{-1}$ et $2,3 \pm 0,3 \text{ L.mm}^{-1}$ pour le GU et le GU+L et pour les fissures à 28 jours $2,1 \pm 0,1 \text{ L.mm}^{-1}$ et $2,6 \pm 0,9 \text{ L.mm}^{-1}$ pour le GU et le GU+L. Les mêmes observations sont faites pour les fissures de 50 μm et de 100 μm pour les deux formulations et ce pour tous les temps de stockage.

Ainsi, on remarque que quel que soit l'âge des éprouvettes au moment de la fissuration, les débits mesurés le jour de fissuration et après les différents de stockage sont similaires. Il semble donc que l'âge de fissuration a un faible impact sur l'auto-cicatrisation pour les matériaux étudiés (GU et GU+L). Ces résultats s'accordent avec ceux d'[Argouges, 2009]. On peut cependant supposer que les mécanismes mis en jeu ne sont pas forcément les mêmes suivant l'âge de fissuration. Dans le cas d'une fissure réalisé au jeune âge, la plus grande quantité d'anhydres présents dans la matrice peuvent conduire à la formation de nouveaux hydrates. En revanche, dans une fissuration à long terme, la formation de calcite par carbonatation pourrait être mise en avant. Des différences pourront également être observées suivant le type de stockage en conditions de conservation (immersion sous eau, chambre humide, etc.) Ces hypothèses seront vérifiées par la suite par des analyses MEB-EDS des produits formés dans la fissure (Chapitre 5).

V.1.3.1.2. Impact de la taille initiale de la fissure

Dans un premier temps, quels que soient l'âge de fissuration et la formulation, les débits d'air pour les fissures de 50 μm , 100 μm et 150 μm sont respectivement autour de : 1 L.mm^{-1} ; 3 L.mm^{-1} et 6 L.mm^{-1} . Après un mois de stockage en chambre humide, une réduction importante des débits pour les fissures de 100 μm et 150 μm est observée. Les débits mesurés pour l'ensemble de ces éprouvettes sont autour de 2 L.mm^{-1} . Pour les fissures de 50 μm , la diminution du débit est moins importante (environ 0,4 L.mm^{-1} soit 30%).

Entre 1 et 3 mois de stockage, la réduction du débit est plus faible qu'initialement. Pour l'ensemble des fissures, les débits diminuent de 0,2 L.mm^{-1} entre 1 mois et 3 mois de stockage.

Entre 3 et 6 mois de stockage, l'évolution des débits est similaire à celle entre 1 et 3 mois.

Malgré une cinétique initiale de cicatrisation plus faible pour les éprouvettes de 50 μm , les débits mesurés sont toujours les plus faibles comparés aux deux autres catégories de fissures. Ils avoisinent même 0,03 L.mm^{-1} après 3 mois. Pour les éprouvettes de 150 μm , la cicatrisation initiale est la plus rapide des 3 catégories de fissures. Dès 1 mois de cicatrisation, ces éprouvettes ont des débits similaires à ceux des éprouvettes de 100 μm . Après cette date, le comportement des éprouvettes de 100 μm et 150 μm est semblable. Ces résultats rejoignent les résultats obtenus par [Argouges, 2010] et [Ducasse-Lapeyrusse, 2014] sur le même dispositif. La cicatrisation plus rapide des plus grandes fissures s'explique par une plus grande quantité de réactifs (eau+CO₂) dans la fissure. Cependant, les fissures de 50 μm restent les seules fissures à entièrement cicatriser.

Nous venons d'observer pour l'ensemble des fissures, une cicatrisation rapide lors du premier mois de stockage qui ralentit ensuite. Cette double cinétique est également observée dans les travaux de

[Argouges, 2010] et [Ducasse-Lapeyrusse, 2014]. Ce comportement est lié à la formation rapide d'une première couche de produits de cicatrisation lors du contact matrice cimentaire (anhydres, portlandite) et les réactifs présents lors des conditions de cicatrisation (eau, CO₂). Après la formation de cette couche, les réactifs de la matrice doivent diffuser au travers de cette couche pour poursuivre la formation de produits de cicatrisation. La mise en place de ces phénomènes diffusifs entraîne le ralentissement de la formation et donc de l'évolution du débit. Il a été remarqué dans le chapitre 1 que la plupart des auteurs ayant travaillé sur l'auto-cicatrisation ont noté cette double cinétique ([Hearn, 1998], [Desmettre, 2012]). Suivant la technique de suivi utilisée (et donc les échéances de mesures étudiées) le moment de changement de cinétique peut-être différent.

Finalement, pour des fissures inférieures à 150 µm, on observe un impact faible de l'ouverture initiale de la fissure sur le phénomène d'auto-cicatrisation. Dès un mois en conditions d'auto-cicatrisation, les éprouvettes avec des fissures de 150 µm ont un comportement similaire aux éprouvettes avec une fissure de 100 µm. Si les fissures de 50 µm sont les seules à présenter une cicatrisation quasi-totale, toutes les éprouvettes ont des débits faibles après le premier mois de stockage ($\leq 2 \text{ l.min}^{-1}$).

V.1.3.1.3. Impact du laitier de haut-fourneau

Pour les deux âges de fissuration et l'ensemble des tailles de fissures testées, on remarque peu de différence entre la formulation de référence (GU) et la formulation au laitier (GU+L). En effet, les réductions de débit suivent les mêmes tendances pour les deux compositions.

La corrélation de ces résultats avec l'étude menée sur l'hydratation des formulations GU et GU+L a montré qu'à 7 jours, leurs degrés d'hydratation étaient parmi les plus faibles avec des valeurs respectives de 0,42 et 0,50. Si le GU possède certes une teneur en anhydres plus importante, les deux compositions contiennent certainement suffisamment d'anhydres pour former de nouveaux produits dans la fissure.

À 28 jours, les degrés d'hydratation des deux formulations sont d'avantages avancés (0,50 pour le GU et 0,69 pour le GU+L). Le faible degré d'hydratation du GU à 28 jours peut laisser penser qu'il pourrait avoir un potentiel de cicatrisation plus intéressant. Cependant, à cet âge de fissuration et pour ce type de stockage (chambre humide), l'auto-cicatrisation par carbonatation serait privilégié. Ainsi, la teneur en anhydres ne serait donc pas le facteur déterminant pour indiquer si l'une ou l'autre des formulations présente un avantage. Ainsi le comportement proche des deux compositions pour une fissuration à 28 jours peut provenir d'une capacité similaire à se carbonater. En effet, nous avons vu en amont que deux principaux mécanismes peuvent expliquer l'auto-cicatrisation : hydratation des anhydres de la matrice et carbonatation. En conditions de cicatrisation, les éprouvettes étant conservées dans une chambre humide en présence d'eau et de CO₂, il est possible que quels que soient l'âge de fissuration et la formulation, la portlandite a réagi avec le CO₂ pour former des carbonates de calcium. Pour identifier quel mécanisme d'auto-cicatrisation est en jeu, des analyses MEB-EDS ont été menées afin de caractériser les produits formés. Les résultats obtenus sont décrits dans le chapitre suivant.

V.2. Suivi de l'auto-cicatrisation par tomographie à rayons X

V.2.1. Méthode

V.2.1.1. Choix des échantillons

La tomographie à rayons X est une technique non-destructive permettant de réaliser une image 3D d'un objet à partir d'un ensemble de radiographies 2D. L'essai consiste à envoyer des rayons X sur un échantillon. Suivant la matière de cet échantillon, les rayons sont plus ou moins absorbés et le rayonnement transmis est enregistré par un détecteur. Cet enregistrement correspond à une radiographie d'une tranche de l'échantillon. En faisant tourner la source et le détecteur autour de l'échantillon ou l'échantillon (Figure 102), il est possible de récupérer un ensemble d'image 2D permettant la reconstruction d'une image 3D de l'objet. Comme l'explique C. Thiery dans les *Techniques de l'ingénieur* ([Thiery, 2013]) : « une image numérique est calculée et reconstruite mathématiquement en niveaux de gris ou de couleurs dont chacun traduit point par point le coefficient d'atténuation local du faisceau incident. Celui-ci après calibration et étalonnage peut être traduit en échelle de densité ». Cette méthode permet donc d'observer l'intérieur d'un objet.

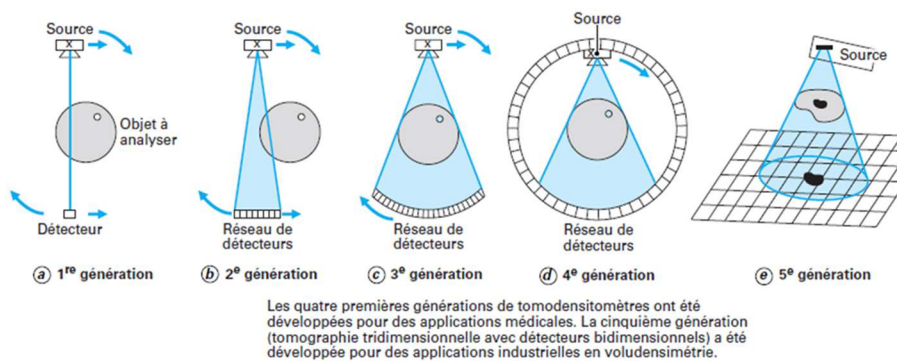


Figure 102. Différents types de tomographie, [Thiery, 2013]

Le dispositif utilisé au laboratoire du LMT est constitué d'une source et d'un détecteur fixe. L'échantillon est placé sur un plateau tournant comme illustré sur la Figure 103.

La résolution de l'image 3D obtenue dépend principalement de l'épaisseur de l'échantillon. En effet, le faisceau de rayons X traverse plus facilement un échantillon de faible épaisseur conduisant à une meilleure résolution. Dans notre étude, nous souhaitons pouvoir quantifier des fissures d'une centaine de micromètre, ainsi pour pouvoir quantifier correctement la fissure, la résolution admissible choisie est 20 μm . Pour atteindre cette résolution, l'épaisseur souhaitée des échantillons est de 4 cm de diamètre. Pour cette dimension, des éprouvettes de mortier restent représentatives du matériau. Ensuite, afin de créer une unique fissure dans l'éprouvette (avec une ouverture plus ou moins contrôlée), nous avons retenu la fissuration par fendage. Ce choix conditionne l'utilisation d'éprouvettes de forme cylindrique. Ainsi, les éprouvettes retenues pour cette étude sont des éprouvettes cylindriques de diamètre 4 cm et de hauteur 10 cm.

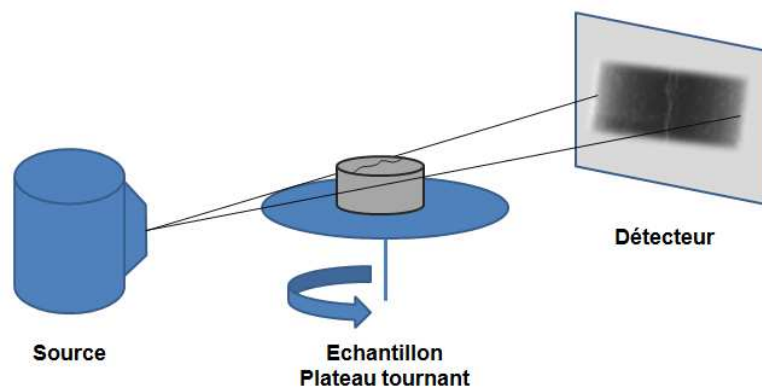


Figure 103. Principe de la tomographie

V.2.1.2. Réalisation des éprouvettes

Les éprouvettes sont réalisées avec la même procédure que les études précédentes. Les moules sont remplis en deux passes et vibrés entre chaque passe. Après la réalisation, les éprouvettes sont conservées pendant 2 jours dans une salle contrôlée en humidité ($25\% \pm 5\%$) et température ($25^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$). Les éprouvettes sont ensuite décoffrées et conservées sous eau. Six jours après le coulage, les éprouvettes sont recouvertes d'une résine bi-composant renforcée par des fibres de verre. Ce recouvrement assurera le maintien de l'éprouvette en un seul élément après l'essai de fendage. Cette technique est notamment présentée par [VanTittelboom, 2010], elle se décompose en 4 étapes : (1) l'éprouvette est recouverte d'un film plastique (afin que la résine ne comble par la porosité du mortier) ; (2) un tissu de fibres de verre est enroulé autour de l'échantillon ; (3) le tissu est enduit de résine bi-composant (jusqu'à absorption complète de la résine dans le tissu) ; (4) l'échantillon est laissé à l'air libre pendant 6 h le temps que la résine durcisse. Le lendemain (7 jours après le coulage), les éprouvettes sont fendues par une presse pilotée en déplacement. La rupture en traction du mortier étant prévu aux alentours de 3 MPa, la presse est pilotée avec une vitesse de 5 mm.min^{-1} jusqu'à 10 kN puis $0,6 \text{ mm.min}^{-1}$ jusqu'à rupture. Dès l'apparition de la fissure, l'éprouvette est déchargée. L'éprouvette dont la hauteur est de 10 cm est sciée en tronçons de hauteur 2 cm (Figure 104 (a)). Ce choix permet d'obtenir la résolution de $20 \mu\text{m}$. L'éprouvette peut alors être placée dans le tomographe afin de quantifier la fissure le jour de la fissuration. Après cette première mesure, l'éprouvette est placée dans un bac individuel rempli d'eau du robinet jusqu'à la prochaine mesure au tomographe (tous les 7 jours pendant 28 jours). Pendant l'essai dans le tomographe et la conservation sous eau, l'éprouvette est constamment sur un support permettant de surélever l'échantillon et d'assurer la présence d'eau au niveau de chacune des faces de l'échantillon (Figure 104 (b)).

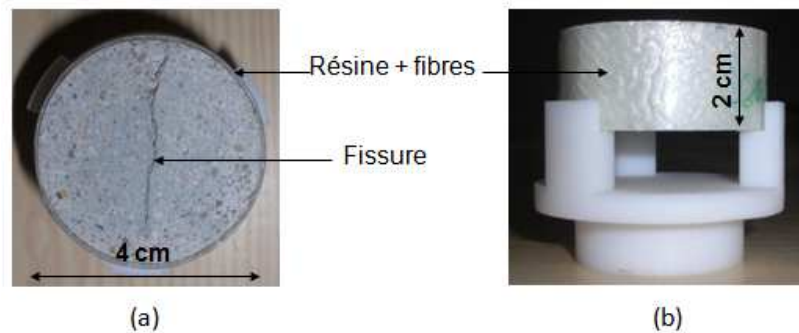


Figure 104. Éprouvette utilisée pour l'étude avec le tomographe à rayons X : (a) Vue de dessus, (b) Vue sur le côté et support de l'échantillon.

Les différentes étapes de cette procédure sont résumées sur la Figure 105 :

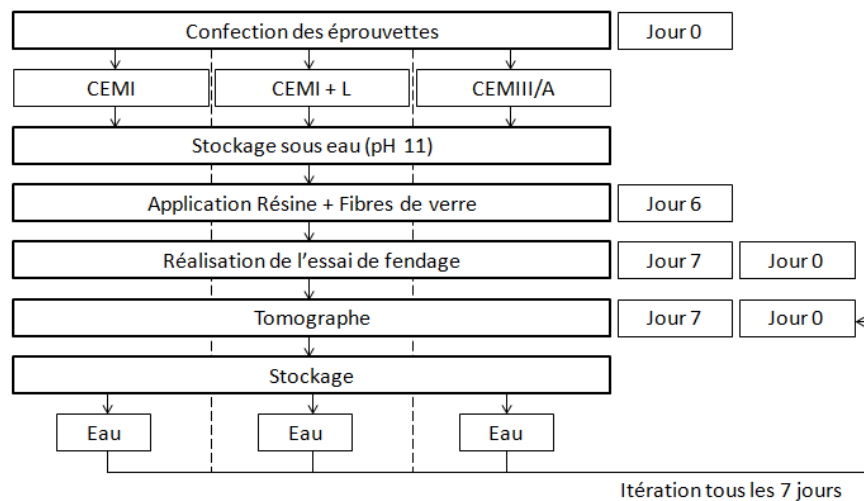


Figure 105. Procédure de l'étude menée avec le tomographe à rayons X

Durant l'essai au tomographe, l'échantillon est placé entre la source et le détecteur comme indiqué sur la Figure 103. Pour chaque position de la table rotative, trois scans sont réalisés et moyennés pour la reconstruction 3D. La table tourne avec un angle de $0,6^\circ$, ainsi 600 positions sont mesurées. Les paramètres les plus adaptés pour notre étude ont pour valeur :

- High Voltage : 160 kV ;
- Target Power : 5,5 W ;
- Frames Per Second : 0,4.

V.2.1.3. Analyses des données

Après la réalisation des scans, l'éprouvette peut être reconstituée en une image 3D. Plusieurs étapes sont nécessaires à cette reconstruction (Figure 106). La première étape a déjà été vue précédemment et consiste à obtenir 600 radiographies de l'éprouvette. Ensuite, à partir de ces radiographies, une image 3D est construite avec le logiciel efX-CT. On peut voir lors de la deuxième étape de la Figure 106 que cette image est composée de l'échantillon en gris et d'une masse noire correspondant à l'air. Les matériaux de faibles densités sont représentés par des couleurs sombres tandis que les matériaux de densité plus élevée sont représentés par des niveaux de gris plus clairs. Enfin, afin de s'affranchir de

l'air et d'observer uniquement l'éprouvette, il est possible sélectionner uniquement les niveaux de gris correspondant au mortier. (3^{ème} étape Figure 106).

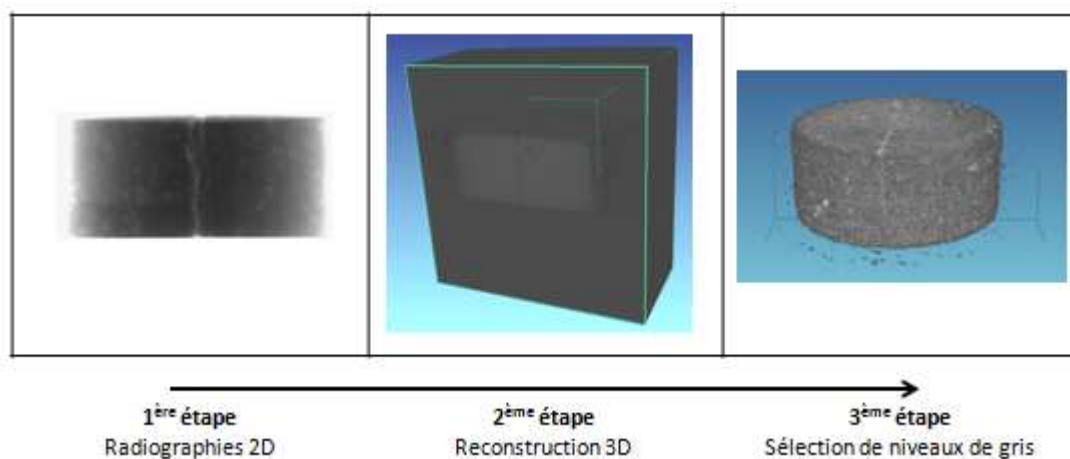


Figure 106. Étapes de reconstruction de l'éprouvette

En regardant de plus près l'image obtenue lors de la 3^{ème} étape (Figure 107), on observe un certain nombre d'artefacts autour de l'éprouvette. Afin de s'en affranchir, un sous-volume est isolé dans le volume initial de l'échantillon le long de la fissure (Figure 108). Le sous-volume obtenu est présenté en Figure 109. Les dimensions de ce nouveau volume sont : 1300 x 300 x 600 voxels.

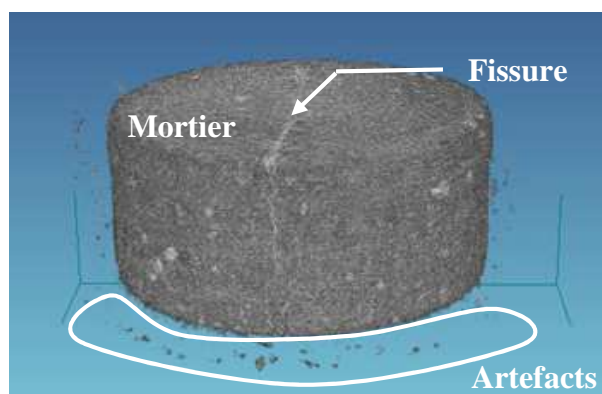


Figure 107. Image 3D de l'éprouvette de mortier

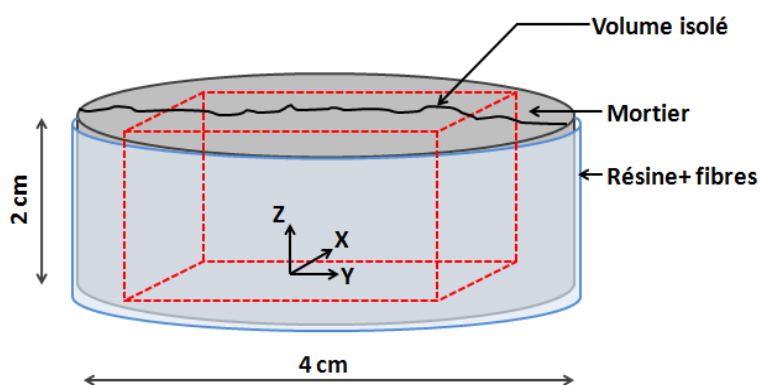


Figure 108 . Sous-volume isolé

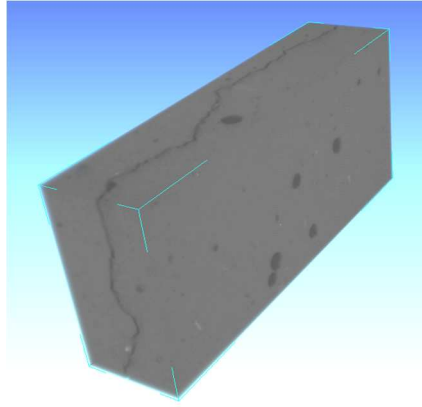


Figure 109. Sous-volume isolé reconstruit

Pour ce nouveau sous-volume, un nouvel histogramme de niveau de gris est calculé à partir duquel il est possible d'isoler la porosité de l'éprouvette. Cette porosité est composée du réseau poreux accessible pour la résolution donnée et de la fissure (Figure 110).

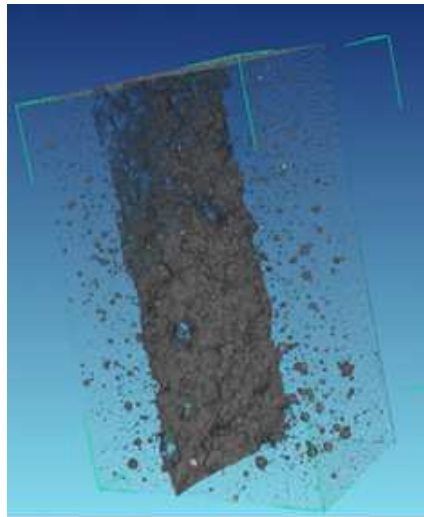


Figure 110. Porosité du sous-volume isolé

À partir de ces résultats, nous souhaitons pouvoir quantifier la taille de la fissure. La fissure peut être considérée comme la plus grande porosité du réseau isolé sur la Figure 110. Il s'agit donc du plus grand nombre de voxels de même niveau gris (celui de la porosité) connectés les uns aux autres. Pour être capable d'isoler cet ensemble, le sous-volume isolé est transformé en un ensemble d'image 2D composés de 1300 x 300 pixels. 600 images 2D reconstituent l'ensemble du sous-volume (Figure 111).

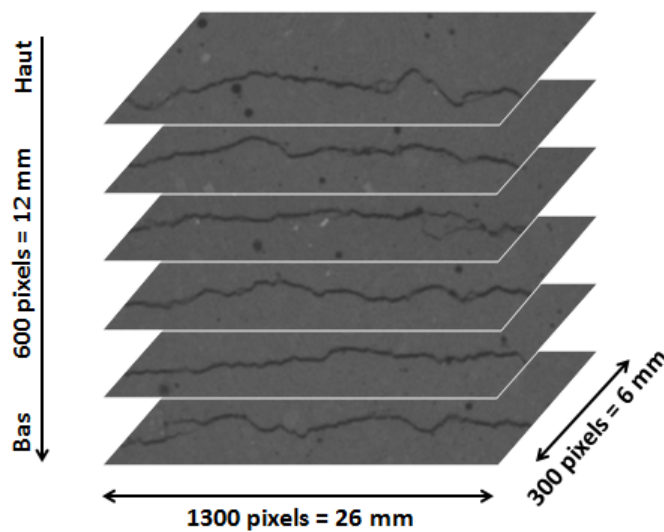


Figure 111. Transformation du sous-volume 3D en un ensemble d'image 2D

Dans un premier temps, les pixels composant la porosité (fissure + réseau poreux) sont isolés pour l'ensemble de ces images. Pour cela, un algorithme de segmentation a été utilisé ([Landis, 2013]). La segmentation consiste à choisir un niveau de gris sur les 256 niveaux de gris d'une image et ensuite de binariser cette image à partir de la valeur choisie. Dans notre cas, en choisissant le niveau de gris correspondant à la porosité saturée, l'ensemble de pixels correspondant à ce niveau de gris sont par la suite représentés en blanc, les autres sont représentés en noir. Le choix de ce seuil est une des étapes les plus délicates du processus. Si le choix est fait par l'opérateur à partir de l'histogramme des niveaux de gris (Figure 112), il est parfois difficile de choisir entre deux niveaux de gris et pourtant le nombre de pixels qui en ressort peut-être totalement différent (par exemple, entre deux niveaux de gris, le nombre de pixels composant la fissure peut varier de 1 000 000). Pour s'affranchir de ce choix arbitraire, il a été choisi d'utiliser le logiciel ImageJ pour segmenter les images ([Ridler, 1978]). Ainsi, la même procédure est utilisée pour toutes les analyses. Suite à l'application de l'algorithme de segmentation, les images 2D sont segmentées et binarisées comme observé sur la Figure 113.

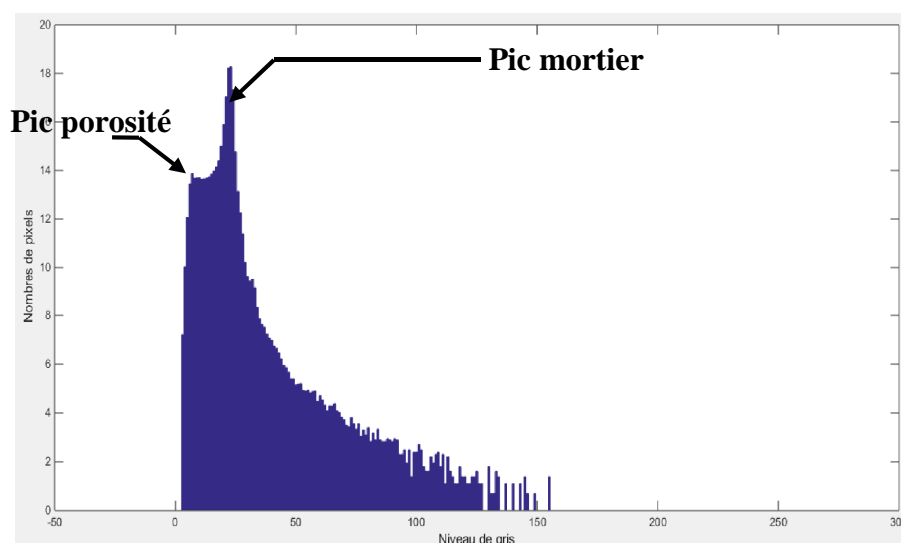


Figure 112. Histogramme des niveaux de gris



Figure 113. Binarisation d'une image 2D

Ensuite, afin d'isoler la plus grande porosité connectée (fissure), un algorithme d'analyse d'éléments connectés est appliqué ([Haralick, 1995]). Il consiste à regrouper les pixels/voxels voisins et de même niveau de gris (Figure 114). Plusieurs connexions peuvent être considérées : par faces (6 connexions, Figure 114) ; par arêtes (18 connexions) et par coins (26 connexions). Lors d'une première étude, les trois connexions ont été testées. Finalement, la connexion par faces a été retenue car elle permet un gain de temps de calcul de $42\% \pm 11\%$ contre une différence dans la quantification du volume de la fissure de $0.004\% \pm 0.002$.

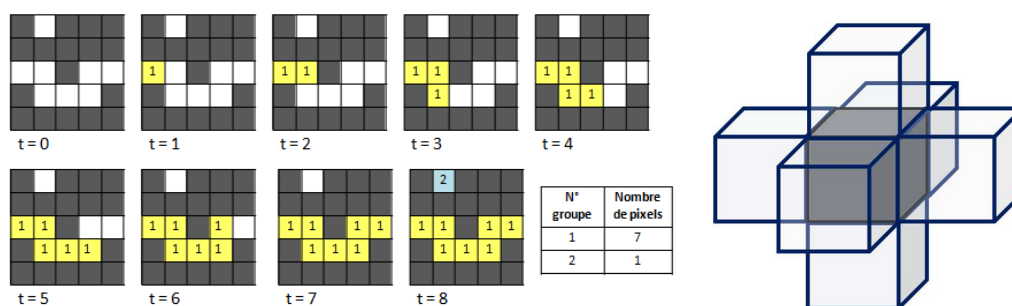


Figure 114. Explication de l'algorithme de percolation et de la connexion par faces

Finalement, après l'application de cet algorithme, il est possible d'isoler et de quantifier le nombre de voxels composant la fissure comme illustré sur la Figure 115 :



Figure 115. Image segmentée et percolée

Sur les Figure 113 et Figure 115, on observe qu'un pore croise la fissure. Ce dernier étant connecté à la fissure, le nombre de voxels le composant est associé à celui de la fissure. Ainsi le volume de fissure est augmenté par ces différents pores liés à la fissure. Cependant, des mesures de l'évolution de la taille de la fissure sont réalisées tous les 7 jours, la porosité évoluant peu après 7 jours d'hydratation, il peut être considéré que ces pores vont se retrouver sur chaque mesure et par comparaison ne seront pas néfastes à la quantification de l'auto-cicatrisation.

V.2.1.4. Validation de la méthode

La tomographie ayant été peu utilisée pour quantifier le phénomène d'auto-cicatrisation ([Fukuda, 2012]), une première étude a permis de tester la répétabilité. Pour cela, trois éprouvettes ont été mesurées

pour la formulation de CEMIII/A et 2 pour la formulation de CEMI+L. Les résultats sont présentés sur la Figure 116.

Pour les CEMIII/A, on observe pour l'ensemble des temps de cicatrisation testés des résultats similaires. Par exemple, après 7 jours de conservation sous eau, les éprouvettes CEMIII/A_1, CEMIII/A_2 et CEMIII/A_3 ont respectivement formées un volume de produits de : 4,70%, 2,30% et 4,84% correspondant à une moyenne de $3,97\% \pm 0,59\%$. Il en est de même après 14 et 28 jours de conservation où les écart-types sont respectivement égaux à 0,57% et 0,66%. Pour 21 jours de conservation, seules deux éprouvettes disposent de résultats (CEMIII/A_2 et CEMIII/A_3), elles présentent également des résultats très proches un pourcentage moyen de volume de fissure de $7,30\% \pm 0,66\%$.

Pour les deux éprouvettes de CEMI+L, des résultats similaires sont observés pour l'ensemble des temps de stockage. Lorsque les éprouvettes ont 14 jours (soit 7 jour de stockage en conditions d'auto-cicatrisation), 10,40% et 8,53% de produits se sont respectivement formés pour les éprouvettes CEMI+L_1 et CEMI+L_2. Après 14 et 28 jours de stockage, l'éprouvette CEMI+L_1 a formé 31,31% et 40,55% de produits d'auto-cicatrisation. Pour les mêmes dates, 29,99% et 41,91% de produits se sont formés pour l'éprouvette CEMI+L_2. Ainsi pour l'ensemble de ces mesures, les écart-types pour les âges de 14, 21 et 35 jours sont respectivement de : 0,47%, 0,16% et 0,34%.

Ainsi, on remarque que pour l'ensemble des éprouvettes utilisées pour tester la répétabilité, les volumes de produits formés sont proches et les écart-types faibles. L'utilisation de la tomographie à rayons X et la procédure d'analyses développée sont efficaces pour quantifier l'évolution du volume de produits formés dans la fissure par auto-cicatrisation.

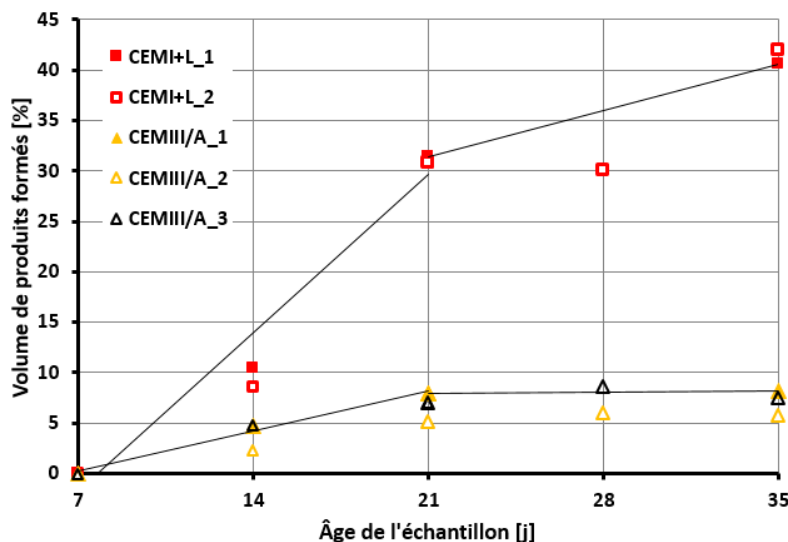


Figure 116. Évolution du volume de produits formés dans la fissure pour 2 éprouvettes CEMI+L et 3 éprouvettes CEMIII/A

V.2.2. Évolution du volume de produits formés dans la profondeur de la fissure

Comme indiqué précédemment, un des grands avantages de la tomographie à rayons X est de pouvoir observer l'intérieur de l'échantillon sans le détruire. Grâce à cette méthode il est possible d'observer l'évolution des produits formés dans la profondeur de la fissure et donc de répondre à la question : le phénomène d'auto-cicatrisation agit-il en surface ou en profondeur ?

Pour cela, les quantités de pixels correspondant à la fissure pour chacune de 600 images reconstituant le sous-volume de l'échantillon pour le jour de la fissuration et après 7, 28 et 35 jours de stockage sous eau sont tracées en allant du haut de l'échantillon au bas (Figure 117).

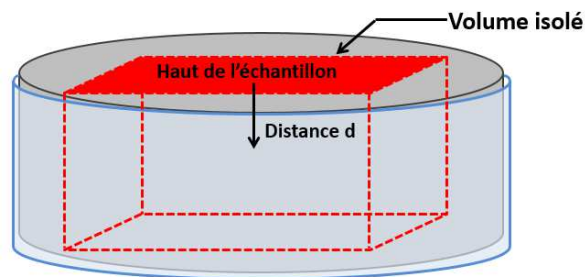


Figure 117. Identification du haut de l'échantillon pour les quantifications des pixels en fonction de la hauteur de l'échantillon

Pour les échantillons d'une hauteur de 2 cm, on observe sur les Figure 118, Figure 119 et Figure 120 que pour les 3 formulations, le volume de la fissure diminue après 28 jours de stockage sous eau (âge des échantillons : 35 jours) (CEMI+L et CEMIII/A) et 35 jours de stockage (âge des échantillons : 42 jours) (CEMI) de stockage sur toute la hauteur de l'échantillon. Pour l'éprouvette CEMI le jour de la fissuration, le volume total de la fissure est 90 mm³ et au centre de l'échantillon (à 6 mm de la surface supérieure du sous-volume étudié), le volume est de 15 mm³. Après 35 jours en conditions d'auto-cicatrisation, le volume total de la fissure est de 79 mm³ (diminution de 12%) et au centre 14 mm³. Sur toute la hauteur de l'échantillon, le volume diminue entre 6% et 16% témoignant de la formation de produits d'auto-cicatrisation et donc d'un phénomène actif en profondeur. Les mêmes résultats sont observés pour les éprouvettes de CEMI+L et CEMIII/A. La diminution du volume après 28 jours de stockage de la fissure sur la hauteur de l'échantillon est compris entre 40% et 48% pour le CEMI+L et entre 7% et 8% pour le CEMIII/A. Dans les deux cas, les centres des éprouvettes montrent la formation de produits après 28 jours de stockage sous eau. Pour l'éprouvette CEMIII/A, les réglages du tomographe ont dû être changés, la résolution obtenue est de 23 µm (High Voltage : 200 kV ; Target Power : 29 W ; fps : 5).

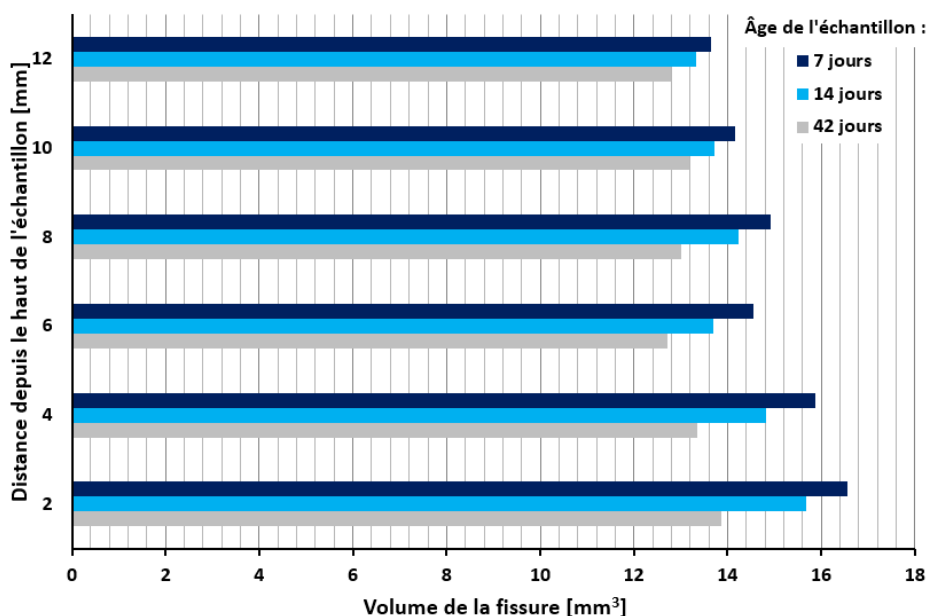


Figure 118. Évolution du volume de la fissure en fonction de la hauteur de l'échantillon pour le CEMI

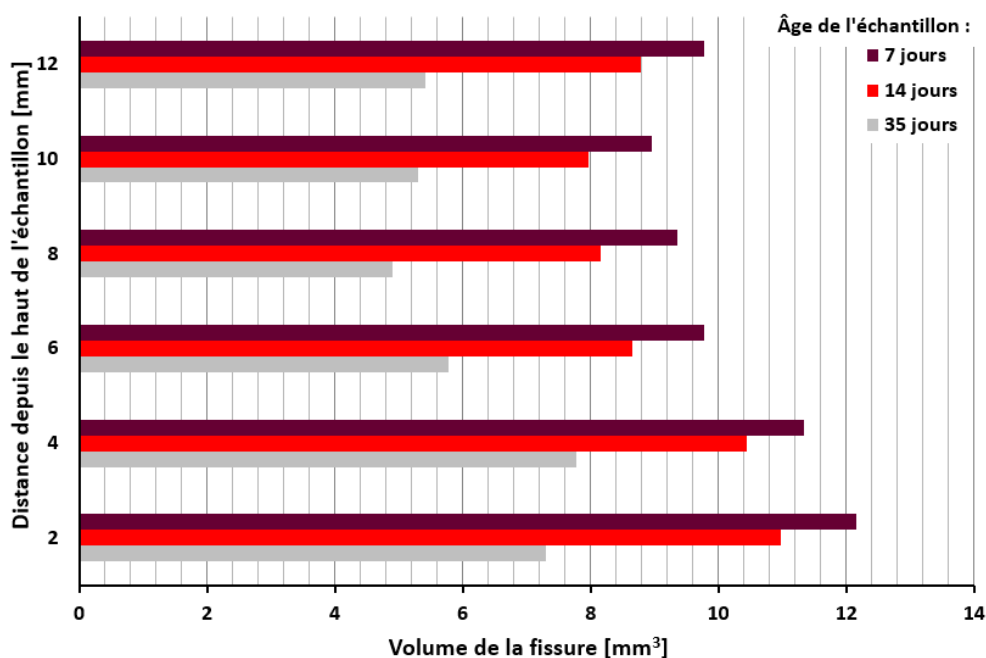


Figure 119. Évolution du volume de la fissure en fonction de la hauteur de l'échantillon pour le CEMI+L_1

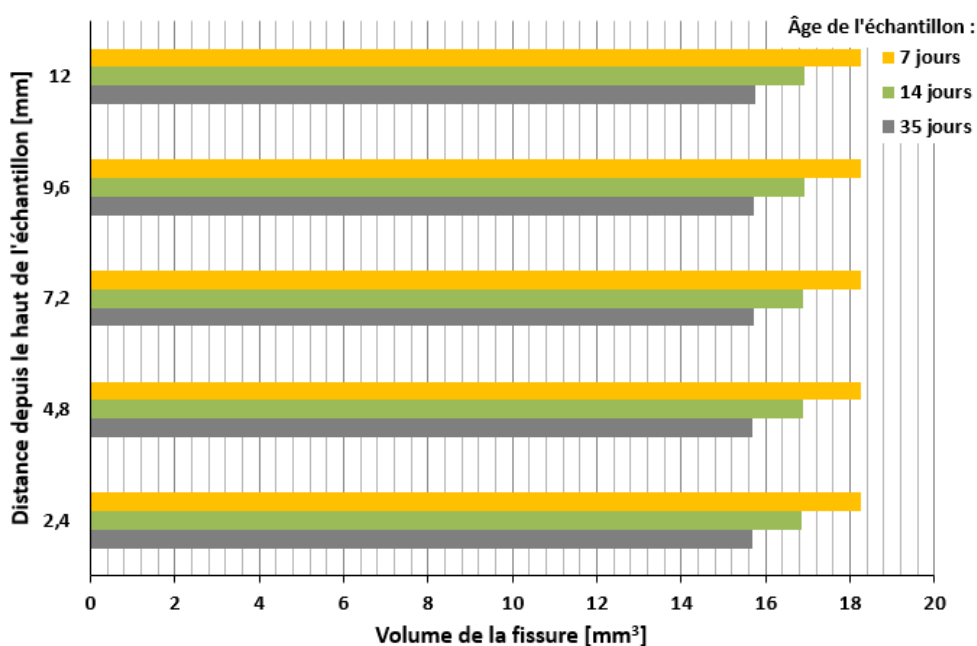


Figure 120. Évolution du volume de la fissure en fonction de la hauteur de l'échantillon pour le CEMIII/A_3

Pour aller plus loin dans cette analyse, un échantillon de 4 cm de hauteur a été réalisé pour la formulation CEMIII/A. Les résultats sont présentés sur la Figure 121. Pour cette éprouvette, les réglages du tomographe ont été modifiés, la résolution obtenue est de 35 μm (High Voltage : 200 kV ; Target Power : 29 W ; fps : 5). Le jour de la fissuration, le volume de la fissure est 570 mm^3 . Au centre, soit entre 14 et 17,5 mm de hauteur, le volume fissuré est de 64 mm^3 . Après 28 jours de stockage sous eau, le volume total de fissure diminue de 8.37% soit une diminution proche de celle observée pour l'éprouvette de CEMIII/A de 2 cm. Sur la hauteur de l'échantillon, la diminution du volume est comprise

entre 5% et 15%. Ainsi, le phénomène est actif en profondeur même pour une hauteur d'échantillon de 4 cm.

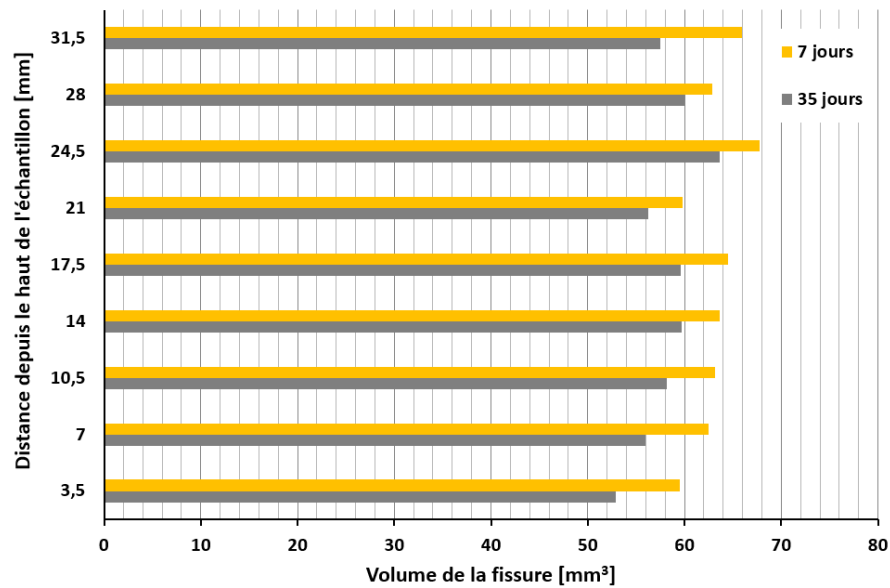


Figure 121. Évolution du nombre de pixels composant la fissure en fonction de la profondeur de l'échantillon pour le CEMIII/A, hauteur 4 cm

V.2.2.1. Impact des conditions de stockage

Il a été vu dans le chapitre 1 que les conditions de stockage des éprouvettes ont un rôle important sur le phénomène de cicatrisation. Certains auteurs ont notamment montré l'importance de l'eau ou de conditions hygrométriques supérieures à 95% afin d'assurer la cicatrisation des fissures. Afin de s'en assurer, une étude a été menée où une éprouvette de CEMIII/A a été conservée en conditions ambiantes ($25\% \pm 5\%$ HR, $25^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$) tandis que les trois éprouvettes de CEMIII/A étaient conservées sous eau dans la même pièce. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 122.

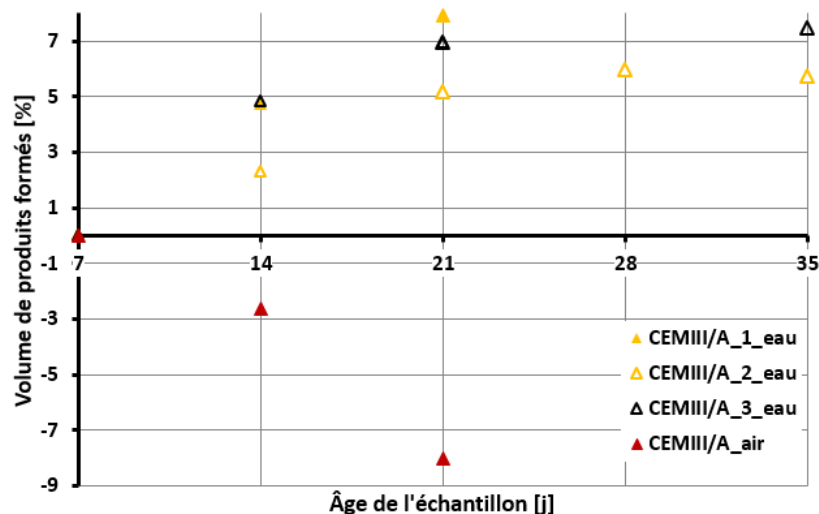


Figure 122. Évolution du volume de produits de cicatrisation formés en fonction des conditions de stockage

On observe que les trois éprouvettes conservées sous eau ont présenté la formation de produits de cicatrisation dès 7 jours de stockage (en moyenne $3,97\% \pm 0,59$ de produits formés). Ensuite la quantité

de produits formés augmente jusqu'à 3 semaines sous eau puis elle se stabilise ($7,14\% \pm 0,53\%$). En revanche, pour l'éprouvette conservée à l'air libre (ouverture initiale de la fissure : $115\ \mu\text{m}$), aucun signe de cicatrisation n'est observé. Les résultats indiquent même une augmentation du volume de la fissure liée au retrait de séchage de l'éprouvette (plus de 8% après 14 jours à l'air libre).

Ainsi, en accord avec la littérature, des conditions de conservation très humides sont indispensables à l'auto-cicatrisation des matériaux cimentaires.

V.2.2.2. Impact du laitier de haut-fourneau sur l'auto-cicatrisation

La Figure 123 présente l'évolution du volume moyen de produits formés par auto-cicatrisation pour les trois formulations étudiées avec le tomographe : CEMI, CEMI+L et CEMIII/A.

Dans un premier temps, avant de comparer les formulations entre elles, on observe que l'évolution du volume de produits formés dans la fissure présente une double cinétique. Pour l'ensemble des formulations, durant les deux premières semaines en conditions de cicatrisation, la formation de produits est plus importante qu'après cette date. On observe respectivement pour le CEMI, le CEMI+L et le CEMIII/A des pentes de : $0,66\% \cdot \text{j}^{-1}$, $2,22\% \cdot \text{j}^{-1}$ et $0,48\% \cdot \text{j}^{-1}$ lors des deux premières semaines contre $0,11\% \cdot \text{j}^{-1}$, $0,73\% \cdot \text{j}^{-1}$ et $0,03\% \cdot \text{j}^{-1}$ après deux semaines. Ces comportements s'accordent donc avec les précédents travaux menés sur les mesures de débit d'air et l'ensemble de la littérature ([Hearn, 1998], [Desmettre, 2012]).

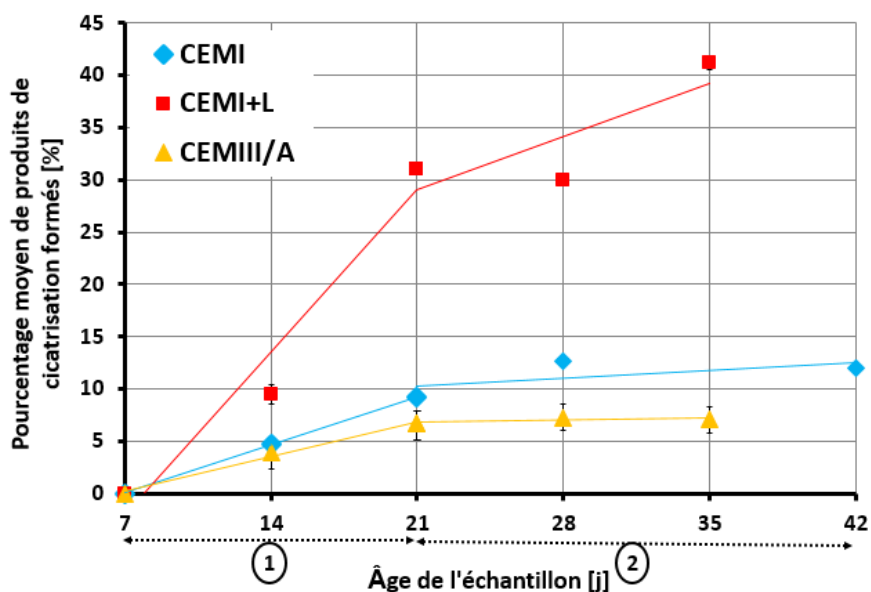


Figure 123. Évolution moyenne dans le temps du volume de produits de cicatrisation formés dans la fissure

Sur la Figure 123, on observe que la formulation CEMI+L présente une formation plus importante de produits de cicatrisation. Après une semaine de stockage, la formulation CEMI+L présente $9,47\% \pm 0,47\%$ de produits de cicatrisation formés, ces valeurs sont deux fois supérieures aux valeurs des CEMI ($4,73\%$) et CEMIII/A ($3,97\% \pm 0,60\%$). Cet écart est nettement plus important après deux semaines en conditions d'auto-cicatrisation où les pourcentages de produits formés sont respectivement pour le CEMI+L, le CEMI et le CEMIII/A : $31,06\% \pm 0,16\%$, $9,23\%$, $6,69\% \pm 0,57\%$. Ensuite, la cinétique de

formation des produits diminue mais elle reste plus importante pour la formulation CEMI+L qui produit en moyenne 0,73% par jour contre 0,11 % pour le CEMI et 0,03 % pour le CEMIII/A.

Plusieurs causes peuvent expliquer le potentiel plus important du CEMI+L vis-à-vis de l'auto-cicatrisation :

- Ouverture initiale de la fissure : à partir de l'étude des éprouvettes fissurées par cœurs expansifs, nous avons constaté que l'ouverture de la fissure a un faible impact sur le phénomène d'auto-cicatrisation. Une meilleure cinétique d'auto-cicatrisation est observée pour les plus grandes fissures mais les plus petites fissures peuvent se colmater complètement. Pour les éprouvettes utilisées pour le tomographe, l'ouverture de fissure n'a pas été aussi bien contrôlée qu'avec les cœurs expansifs. Les ouvertures initiales des fissures pour chacune des éprouvettes sont présentées dans le Tableau 31. On remarque que les éprouvettes de CEMI+L et de CEMIII/A présentent des ouvertures initiales de fissures très variables. Cependant, il a été remarqué précédemment que les deux éprouvettes de CEMI+L et les trois éprouvettes de CEMIII/A avaient des comportements similaires et présentaient une bonne répétabilité. Ces résultats confirment le faible impact de l'ouverture de la fissure sur le phénomène d'auto-cicatrisation pour les compositions étudiées ici.

Tableau 31. Ouvertures initiales des fissures pour l'ensemble des éprouvettes fissurées par fendage

Formulation	Ouverture initiale de la fissure [μm]
CEMI	114
CEMI+L_1	71
CEMI+L_2	116
CEMIII/A_1	159
CEMIII/A_2	289
CEMIII/A_3	214

- Degré d'hydratation au jour de la fissuration : nous avons discuté en amont qu'un matériau contenant plus d'anhydres pourrait former plus de nouveaux produits dans la fissure après immersion dans l'eau. Les résultats issus de l'étude sur l'hydratation des trois formulations CEMI, CEMI+L et CEMIII/A nous a montré qu'à 7 jours, la formulation CEMI possédait le degré d'hydratation le plus élevé (0,64). Ainsi son nombre plus limité d'anhydres au jour de la fissuration peut expliquer ses moins bonnes performances vis-à-vis de l'auto-cicatrisation. Ensuite, au jour de la fissuration, les éprouvettes CEMI+L et CEMIII/A ont des degrés d'hydratation proches (respectivement 0,53 et 0,55) et donc des proportions d'anhydres proches. En revanche, nous avons pu voir qu'après cette date, la formulation de CEMI+L possède un potentiel d'hydratation beaucoup plus important que la formulation CEMIII/A. Son degré d'hydratation évolue de 0,35 contre 0,07 pour le CEMIII/A. De plus, à 7 jours, la formulation de CEMI+L possède également d'avantage de portlandite (12,15 g/gliant contre 9,27 g/gliant) pouvant être utilisé pour la dissolution du laitier non hydraté dans la matrice et pouvant former des produits de cicatrisation. Ainsi malgré un niveau d'hydratation proche, les capacités d'hydratation de ces deux formulations laissent penser que la formulation CEMI+L

est mieux disposé à former de nouveaux produits dans la fissure. La combinaison des résultats issus de l'étude sur l'hydratation et de la tomographie explique le potentiel d'auto-cicatrisation plus intéressant de la formulation CEMI+L que les deux formulations CEMI et CEMIII/A.

V.3. Conclusions

Cette étude menée sur la capacité des matériaux cimentaires à se fissurer et à se cicatriser a permis, dans un premier temps, de confirmer certains résultats déjà remarqués dans la littérature. Il a notamment été vu que les conditions de stockage ont une importance déterminante sur l'auto-cicatrisation des matériaux cimentaires, l'eau ou une humidité suffisante étant essentielle. Ensuite, le faible impact de la taille de la fissure (pour des fissures entre 50 μm et 250 μm) est confirmé.

Jusqu'à présent, relativement peu d'études avaient été menées sur l'impact du laitier de haut-fourneau au jeune âge et pouvaient présenter des résultats contradictoires pour le long terme ([Qian, 2009], [VanTittelboom, 2012]). On remarque ici que l'ensemble des formulations avec laitier (CEMI+L, GU+L et CEMIII/A) ont présenté la formation de produits d'auto-cicatrisation et qu'elles présentent même des potentiels proches des formulations de référence (CEMI et GU) pour le CEMIII/A et GU+L et peuvent même les dépasser (CEMI+L). La corrélation des résultats de cette étude avec les résultats sur l'hydratation des cinq formulations a montré qu'il est possible d'expliquer leurs potentiels d'hydratation à travers la connaissance de l'évolution de leur degré d'hydratation et de leur teneur en portlandite notamment pour une fissuration au jeune âge.

Les résultats obtenus pour les formulations GU et GU+L pour deux âges de fissuration différents (7 et 28 jours) ont montré que, pour ces formulations, l'étude du degré d'hydratation ne permet pas d'expliquer les potentiels d'auto-cicatrisation similaires des deux formulations. Ainsi, il est nécessaire d'analyser les produits de cicatrisation formés. L'identification de ces produits permettra de vérifier si les mécanismes mis en jeu lors de l'auto-cicatrisation ont permis de former des hydrates (où une formulation avec un degré d'hydratation moins avancé au jour de la fissuration possèdera un potentiel d'auto-cicatrisation plus intéressant) ou de former des carbonates de calcium (où la portlandite contenue dans la matrice réagira avec le CO_2 présent dans le milieu ambiant). Ainsi, le chapitre suivant s'intéressera à une analyse plus approfondie par MEB-EDS des produits formés permettra de mieux comprendre l'impact des conditions de stockage et des temps de fissuration sur les produits formés.

Enfin, si la mise en place d'un nouvel essai pour faire fissurer les éprouvettes par retrait gêné n'a pas obtenu le succès escompté, il a tout de même montré son efficacité sur une formulation (CEMI). L'approfondissement de l'étude sur la géométrie de l'éprouvette permettraient certainement de faire fissurer d'autres formulations et d'en faire un outil efficace pour suivre l'auto-cicatrisation sur une fissure réelle.

CHAPITRE VI : PRODUITS DE CICATRISATION : ANALYSE ET MODÉLISATION

Jusqu'à présent, l'étude sur l'auto-cicatrisation a été portée sur sa quantification notamment pour comprendre son évolution dans le temps et pour comprendre le potentiel d'auto-cicatrisation des cinq formulations testées. Afin d'aller plus loin dans l'analyse, une étude a été menée afin de caractériser les produits de cicatrisation. Il s'agit ainsi de comprendre la formation des produits de cicatrisation notamment suivant les conditions dans lesquels ils sont stockés et de comparer ces nouveaux produits aux produits de la matrice d'origine. L'étude cherchera également à identifier certaines propriétés des produits de cicatrisation tels que leurs propriétés de durabilité (des matrices cicatrisées) et leurs propriétés mécaniques. Enfin, l'objectif ultime de ce travail étant de pouvoir anticiper les propriétés des matériaux cimentaires vis-à-vis de l'auto-cicatrisation, une modélisation du phénomène est proposée.

VI.1. Caractérisations des produits de cicatrisation

VI.1.1. Identification des produits de cicatrisation par MEB-EDS

Dans un premier temps, afin d'identifier les produits formés dans la fissure après cicatrisation, un groupe d'éprouvettes a été observé au MEB avec EDS. Dans les études précédemment menées (évolution du débit et tomographie à rayons X), en moyenne trois éprouvettes ont été utilisées pour chaque formulation, pour chaque cas (âge de fissuration, taille de fissure, formulation), une éprouvette a été sélectionnée et observée au MEB-EDS.

VI.1.1.1. Préparation des échantillons

Deux types d'éprouvettes ont été testés dans l'étude sur la quantification de l'auto-cicatrisation. Les premières éprouvettes sont des cylindres de 15 cm de diamètre et 5 cm de hauteur avec en leur centre le cœur expansif. Les secondes sont des cylindres de diamètre 4 cm et de hauteur 2 cm. Dans les deux cas, les éprouvettes étaient en partie carbonatées en surface (Figure 124), cette carbonatation vient principalement de la manipulation des éprouvettes (entre la zone de stockage et la zone d'essais), elles ont subi une période de mouillage-séchage pendant la réalisation des essais de suivi d'auto-cicatrisation et se sont carbonatées en surface. Afin de s'affranchir de cette carbonatation, il était souhaitable d'observer les produits de cicatrisation au cœur de la fissure en sciant les échantillons. De plus, les dimensions des éprouvettes de cœurs expansifs n'étant pas adaptées pour le MEB-EDS, il était nécessaire de les scier.

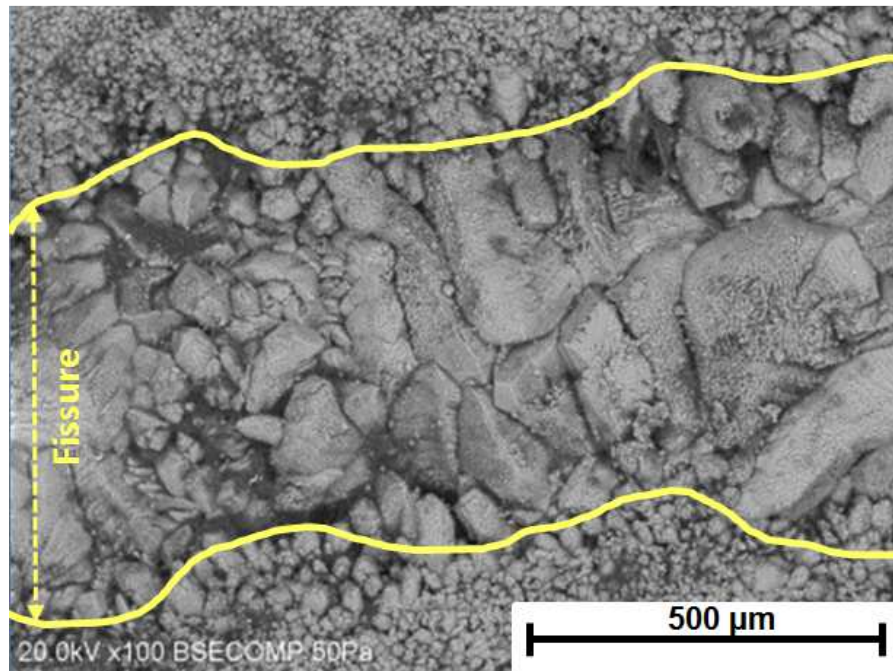


Figure 124. Observation au MEB du CEMI en surface

L'ensemble des étapes permettant la réalisation d'une éprouvette pour le MEB à partir des éprouvettes des cœurs expansifs sont expliquées sur les Figure 125 et Figure 126. Les zones de couleur jaune sur ces deux figures correspondent à la représentation des produits de cicatrisation. Pour ces éprouvettes, la procédure de sciage a consisté à scier un fragment d'éprouvettes de part et d'autre de la fissure. Ensuite, l'armature rond-lisse située au cœur de l'éprouvette est retirée et les deux parties situées de part et d'autre de la fissure sont séparées. La partie possédant le plus de produits a ensuite été fragmentée pour atteindre une taille admissible pour une observation au MEB (entre 1 et 2 cm³). Le fragment est enfin disposé dans un moule à résine pour le MEB. Il est placé de façon à observer la tranche de la fissure, l'image observée au MEB correspondra alors à la partie saine de l'éprouvette, puis les produits formés dans la fissure. Une résine bi-composant est ensuite coulée dans le moule. Afin de retirer l'ensemble des bulles d'air intégrées dans la résine, le moule est placé sous vide jusqu'à leur disparition. Après 24h de séchage, l'éprouvette est démoulée, sciée de part et d'autre afin de pouvoir observer l'intérieur de l'échantillon et d'obtenir une éprouvette aux surfaces planes (Figure 126). L'éprouvette est ensuite polie sous trois tailles de tapis (15 μm, 3 μm et 1 μm) avec leur pâte de diamant respective. Enfin, l'échantillon est nettoyé et placé dans une cellule isolée afin d'empêcher sa carbonatation. L'échantillon sera sorti uniquement lors de la réalisation de l'essai au MEB-EDS.

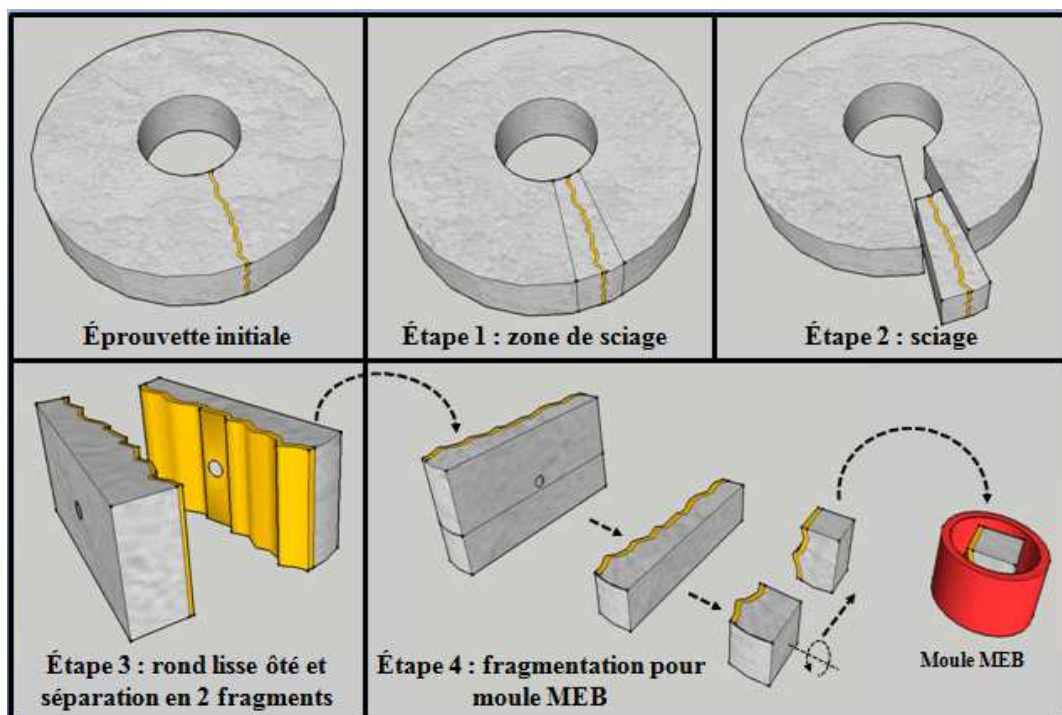


Figure 125. Préparation d'une éprouvette pour le MEB à partir d'une éprouvette cœur expansif

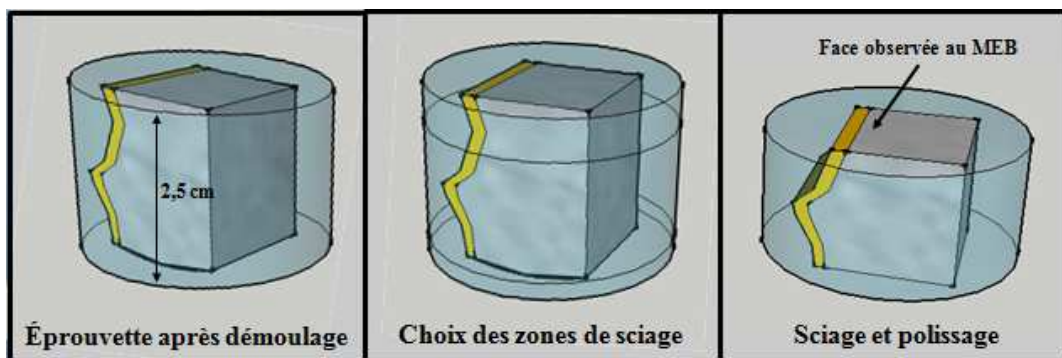


Figure 126. Éprouvette MEB après séchage de la résine, démoulage, sciage et polissage

Pour les éprouvettes utilisées dans le cadre de la tomographie à rayons X, la taille des éprouvettes permettaient déjà de les disposer dans le MEB. Ainsi les éprouvettes ont simplement été sciées en leur cœur afin de pouvoir observer les produits de cicatrisation internes (Figure 127). Après sciage, ils ont également été nettoyés et placés dans une cellule isolée.

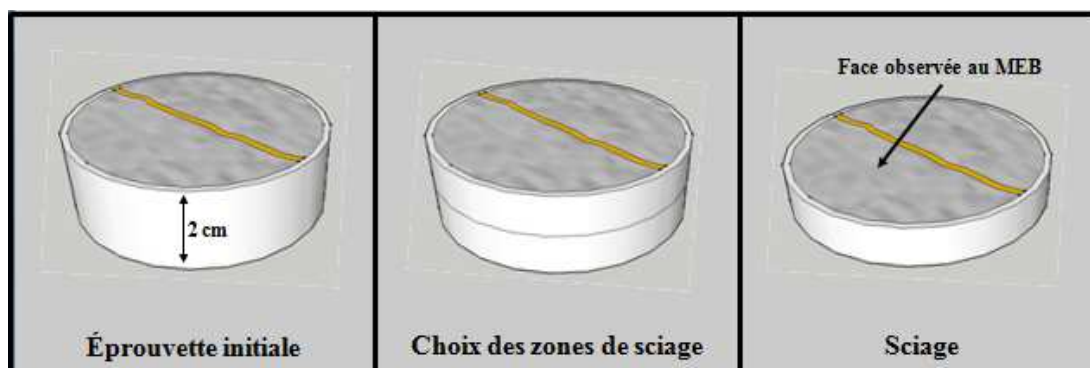


Figure 127. Préparation des éprouvettes issues de l'étude par tomographie à rayons X

VI.1.1.2. Produits observés

Il est noté lors des observations au MEB que la préparation des échantillons a en partie endommagée les produits de cicatrisation (apparition de fissures ou déplacement de certains éléments de la matrice dans la fissure). Il reste cependant des produits dans la fissure afin de réaliser des analyses EDS. Les résultats seront présentés en fonction de l'âge de la fissure.

VI.1.1.2.1. Fissuration à 7 jours

Dans un premier temps, les éprouvettes fissurées à 7 jours ont été observées au MEB. Malgré des formulations assez similaires entre les éprouvettes CEMI – GU et CEMI+L – GU+L et une fissuration au même âge, des résultats différents sont retrouvée pour ces compositions.

On observe ainsi que l'ensemble des matériaux fissurés à 7 jours et ensuite conservés dans un bac d'eau individuel (CEMI, CEMI+L et CEMIII/A) présente la formation de C-S-H dans la fissure. Pour ces trois compositions, les Figure 128, Figure 129 et Figure 130 présentent les produits de cicatrisation observés. Les calculs des rapports C/S sont présentés dans le Tableau 32 pour les C-S-H de la matrice d'origine et des produits de cicatrisation pour ces trois formulations. Tout d'abord, les valeurs des C/S pour les C-S-H initiaux confirment les tendances observées dans la littérature où le rapport C/S diminue avec l'augmentation de la proportion de laitier dans la formulation (entre 1,5 et 1,6 pour [Chen, 1997]) que pour le ciment Portland (1,8 [Chen, 1997]). Ainsi les C-S-H du CEMI ont un C/S de 1,47 contre 1,39 pour le CEMI+L et le CEMIII/A. [Chen, 1997] explique également que le rapport C/S des C-S-H des formulations au laitier est généralement proche du rapport C/S du laitier. Le laitier de cette étude a un rapport de C/S de 1,31 soit assez proche de celui retrouvé pour les C-S-H ($1,39 \pm 0,32$). Pour les produits de cicatrisation, la même tendance est observée avec des rapports respectifs pour le CEMI, le CEMI+L et le CEMIII/A de 1,26, 1,21 et 1,05. Ces rapports sont légèrement plus faibles que les produits d'origine mais au vu des écart-types, cette différence reste mineure.

Tableau 32. Rapports C/S (C-S-H initiaux et de cicatrisation) pour les formulations CEMI, CEMI+L et CEMIII/A

	CEMI	CEMI+L	CEMIII/A
C/S produits matrice d'origine	1,47	$1,39 \pm 0,32$	$1,27 \pm 0,31$
C/S produits de cicatrisation	$1,26 \pm 1,00$	$1,21 \pm 0,20$	$1,05 \pm 0,44$

Pour ces trois formulations, une différence supplémentaire est notée entre les produits du CEMI et ceux des formulations avec laitier. Les formulations CEMI+L et CEMIII/A montrent une présence d'aluminium et de magnésium (dans des proportions moindres pour ce dernier) confirmant les données de la littérature ([Taylor, 1997], [Regourd, 2004]). Les rapports Al/Si sont respectivement de $0,18 \pm 0,01$ et $0,20 \pm 0,02$ pour les CEMI+L et CEMIII/A. Ces valeurs sont supérieures aux données de [Chen, 2007] indiquant qu'un rapport Al/Si de 0,1 implique une teneur élevée en aluminium dans les C-S-H. Cette proportion en aluminium et magnésium se retrouve aussi dans les C-S-H initiaux que dans les produits de cicatrisation. Ils proviennent des teneurs plus élevées en aluminium et magnésium du laitier de haut-fourneau comparé au ciment Portland (chapitre 3).

Enfin, on note que sur la plupart des images obtenues, les grains sable situé au niveau des parois de la fissure ne présentent pas ou très peu de produits de cicatrisation formés dans la fissure. On le remarque

particulièrement sur la Figure 129 où deux grains de sable ont clairement délimités la fissure. Ils confirment ainsi que la formation de produits de cicatrisation provient de la réaction entre la matrice et l'eau. Les quelques produits visibles peuvent provenir de la formation de produits au niveau de la matrice mais à la limite d'un grain et qui s'étendrait par la suite. Les C-S-H observables peuvent également correspondre à la matrice d'origine car il paraît difficile de faire la distinction entre les produits d'origine et de cicatrisation. Enfin, on observe que certains grains de sable semblent intégrer dans les produits de cicatrisation (Figure 128 et Figure 130). Seuls des petits grains de sable sont visibles dans ce cas et semblent détachés de la matrice d'origine. Ils peuvent s'être fracturés et déplacés dans les produits de cicatrisation à la suite de la préparation des échantillons.

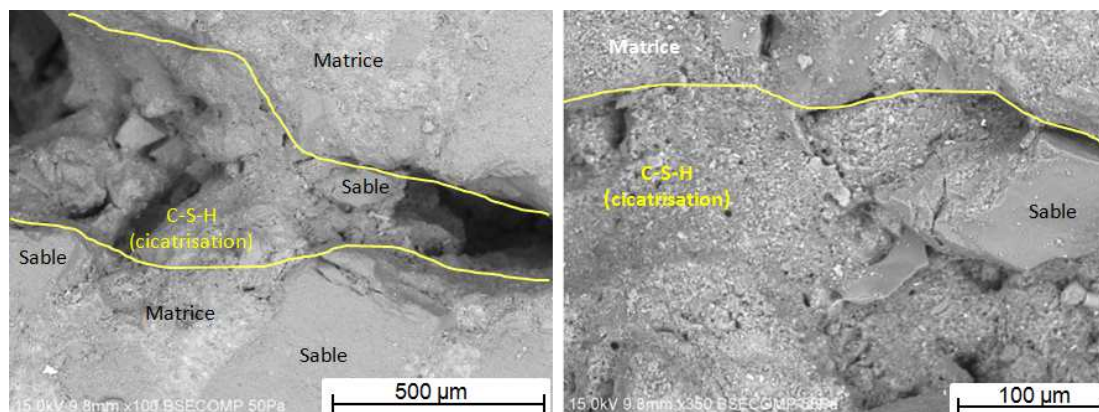


Figure 128. Observation au MEB du CEMI après sciage (x100 et x350)

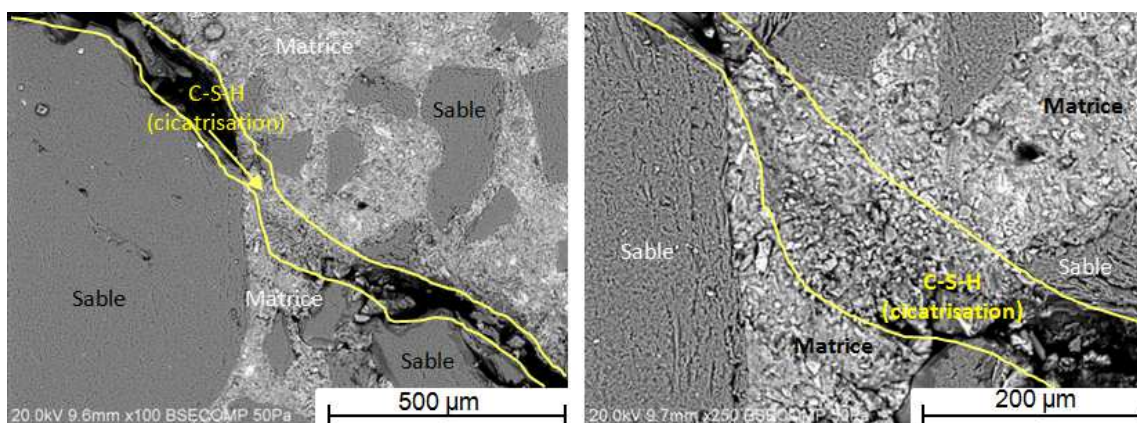


Figure 129. Observation au MEB du CEM+L après sciage (x100 et x250)

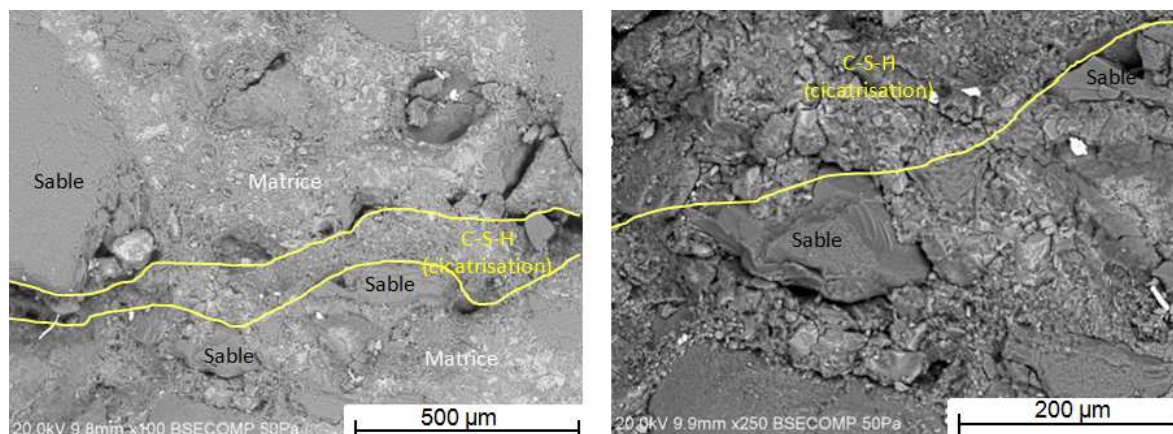


Figure 130. Observation au MEB du CEMIII/A après sciage (x100 et x250)

Pour les matériaux GU et GU+L, des résultats différents sont obtenus. Pour ces deux formulations, les produits de cicatrisation correspondent à du carbonate de calcium. Aucune différence n'est notée pour les différentes tailles de fissure. La taille de la fissure n'a donc pas joué de rôle sur le type de produits formés. On distingue tout d'abord aux observations MEB, des produits mieux cristallisés (apparaissant plus lisses) et blancs au niveau de la fissure qui se différencie nettement de la matrice d'origine. Pour les matériaux CEMI, CEMI+L et CEMIII/A une bonne continuité était observée entre la matrice et les produits de cicatrisation dont la texture et la couleur paraissaient similaires. On note également que pour l'ensemble des essais réalisés sur les éprouvettes GU et GU+L fissurées à 7 jours, les éprouvettes GU montre une formation moindre en produits de cicatrisation et qui paraît moins dense que le GU+L. Les points d'observations notamment pour les éprouvettes GU 100 μm et GU 150 μm ont été très limités alors que l'ensemble des éprouvettes GU+L montrent une grande quantité de produits de cicatrisation sur une grande partie de la fissure. Il semblerait dans un premier temps que les éprouvettes GU ont été plus endommagées lors du sciage bien que la même procédure ait été appliquée pour le GU+L. Les Figure 131 et Figure 132 témoignent de ces observations et de la formation de carbonate de calcium dans la fissure. Les spectres EDS correspondant à ces images sont fournis en Annexe 5.

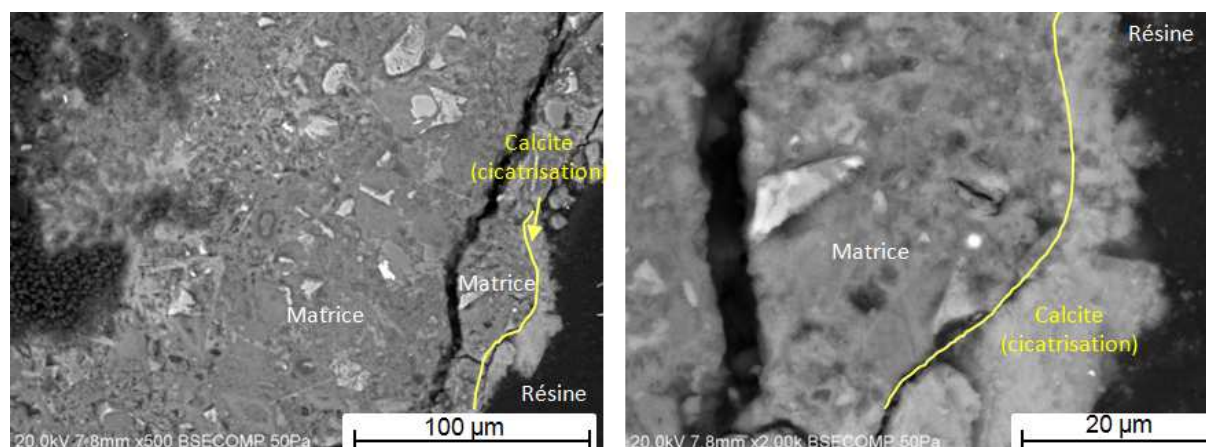


Figure 131. Observation au MEB du GU (fissure initiale 50 μm à 7 jours) après sciage (x500 et x2000)

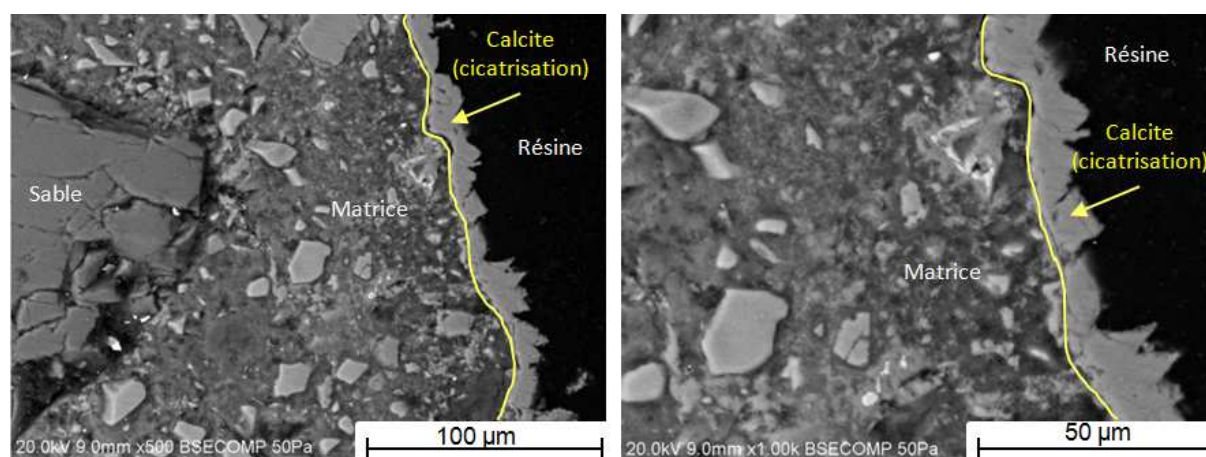


Figure 132. Observation au MEB du GU+L (fissure initiale 150 μm à 7 jours) après sciage (x500 et x1000)

Cette différence de formation comparée aux matériaux à base de CEMI peut provenir des différences de stockage lors de la mise en conditions de cicatrisation. Les éprouvettes CEMI, CEMI+L et CEMIII/A ont été stockées sous eau dans une atmosphère fermée où les quantités de CO_2 dissous dans

l'eau sont limitées. En revanche, les éprouvettes GU et GU+L ont été placées dans une atmosphère humide (99 % H.R.) où le contact avec le CO₂ était privilégié. Comme l'indique [Neville, 2002], ces conditions entraînent une différence de produits formés dans la fissure. Un milieu où seule de l'eau est présente favorisera la formation de nouveaux hydrates dans la fissure si la matrice cimentaire contient une part importante d'anhydres. En revanche, un milieu air-eau (avec une teneur en eau élevée) favorisera la formation de carbonate de calcium dans la fissure. Ainsi pour un même âge de fissuration, des différences peuvent être notées. Il est probable qu'une partie des produits de cicatrisation soit composée d'hydrates, les deux principaux phénomènes d'auto-cicatrisation pouvant se produire en parallèle mais il n'a pas été possible d'en observer ici.

Pour vérifier cette hypothèse sur les conditions d'observations, deux éprouvettes de GU et GU+L fissurées à 7 jours et conservées ensuite dans un bac d'eau fermée ont été observées au MEB après 3 semaines de stockage. Si l'éprouvette de GU n'a pas présenté de sites observables comme les éprouvettes de GU précédentes, l'éprouvette de GU+L présente une formation moins dense que des carbonates de calcium dans la fissure. L'analyse EDS montre un pic de calcite élevé et un pic de silice mais moins élevé que ceux observés sur les C-S-H de la matrice. Les rapports C/S est de $1,59 \pm 0,41$ pour les C-S-H d'origine alors que les produits de cicatrisation observés ont des rapports C/S de $4,87 \pm 1,94$. Ces rapports semblent trop élevés pour être des C-S-H mais les pics plus marqués de silice comparés aux autres éprouvettes semblent indiqués qu'il ne s'agit pas non plus de carbonates de calcium.

VI.1.1.2.2. Fissuration à 28 jours

Seules les éprouvettes GU et GU+L ont été fissurées à 28 jours. L'observation par analyses EDS révèle clairement la formation de carbonate de calcium pour toutes les éprouvettes et ce quel que soit la taille de fissure. Sur les images, on distingue cette formation à son aspect dense, lisse et blanc alors que les C-S-H de la matrice sont denses mais semblent moins structurés. Les Figure 133 et Figure 134 présentent les images observées pour les éprouvettes GU (fissure initiale 50 μm) et GU+L (fissure initiale 150 μm). Les spectres fournis en Annexe 5 témoignent de deux pics marqués de calcium et d'un pic de carbone. Un faible pic est observé pour la silice mais peut être relié à la limite de la mesure au MEB liée à la poire d'interaction (jusqu'à 5 μm en dessous de la zone ciblée). L'observation de carbonate de calcium confirme les données issues de la littérature ([Neville, 2002]) et les résultats obtenus par [Ducasse-Lapeyresse, 2014] où pour une fissuration à long terme (28 jours), la formation de carbonate de calcium est observée en tant que produits de cicatrisation dans un milieu humide en présence de CO₂.

Il est précisé, que comme observé précédemment pour les éprouvettes fissurées à 7 jours, l'ensemble des éprouvettes GU montre une présence moins importante de produits de cicatrisation alors que, pour les éprouvettes GU+L, le carbonate de calcium s'observe sur une grande partie de la fissure. Il semblerait ainsi que les produits de cicatrisation formés dans les éprouvettes GU aient de moins bonnes propriétés mécaniques que les éprouvettes GU+L.

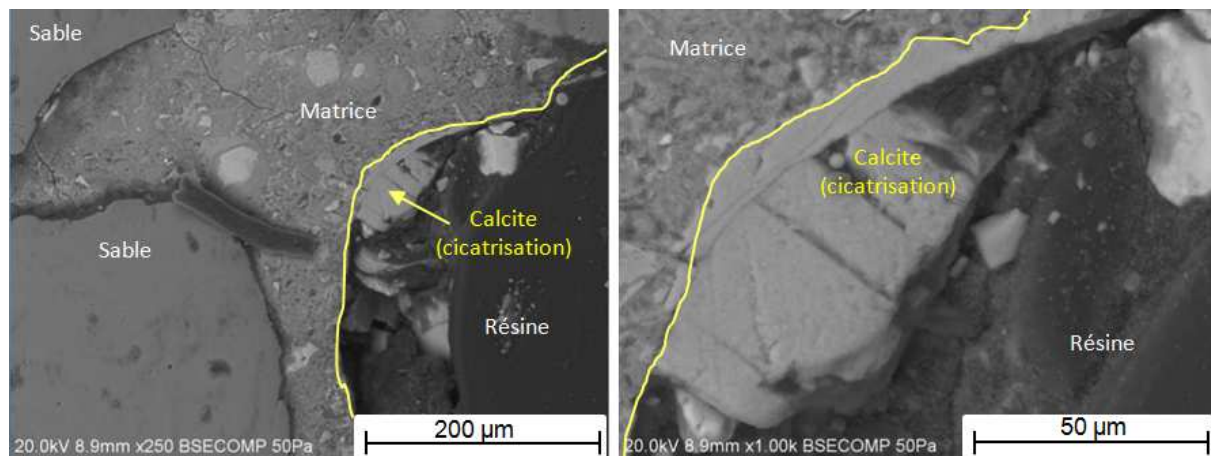


Figure 133. Observation au MEB du GU (fissure initiale 50 μm à 28 jours) après sciage (x250 et x1000)

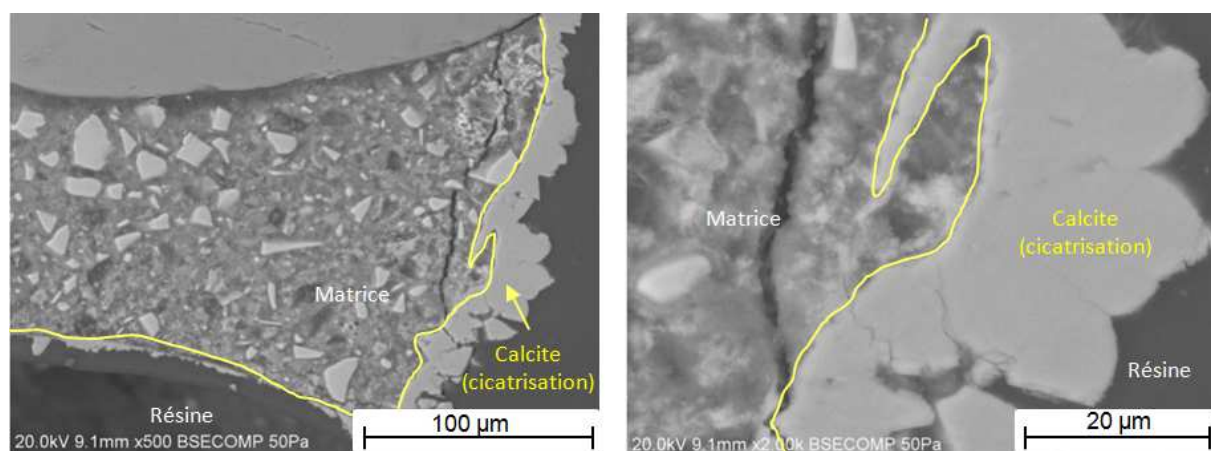


Figure 134. Observation au MEB du GU+L (fissure initiale 50 μm à 28 jours) après sciage (x500 et x2000)

VI.1.1.3. Bilan

Cette étude menée avec un MEB-EDS nous a permis d'identifier les produits de cicatrisation pour l'ensemble des cas testés (5 formulations, 2 âges de fissuration, 3 tailles de fissure).

Il a d'abord été remarqué que la taille de la fissure n'a pas eu d'impact sur les types de produits formés. Pour toutes les tailles de fissures, des carbonates de calcium se sont formés pour les éprouvettes GU et GU+L.

La distinction la plus importante qui a été observée vient de la différence de stockage des éprouvettes. Pour une fissuration au jeune âge, les éprouvettes fissurées à 7 jours présentent la formation de C-S-H liée à une matrice certainement riche en anhydres et un contact avec l'eau privilégiée en absence de CO_2 . Il est possible de les C-S-H ne soient pas les seuls produits dans les produits de cicatrisation, de la portlandite pourrait également être présente mais elle n'a pas été observable dans cette étude. En revanche, les éprouvettes, quelques soient leur âge de fissuration, conservées en chambre humide lors de la mise en condition d'auto-cicatrisation (99% H.R.) montrent une formation de carbonate de calcium comme produits de cicatrisation. Ainsi, même au jeune âge pour une matrice qui contiendrait de nombreux anhydres, une atmosphère eau- CO_2 favorise la formation de carbonate de calcium.

VI.1.2. Propriétés de durabilité (essai de migration aux chlorures)

Nous avons vu en amont que l'auto-cicatrisation permet de refermer les fissures des matériaux cimentaires. La fissuration du béton lui est préjudiciable pour plusieurs raisons (durabilité, résistances mécaniques, esthétique). L'auto-cicatrisation permet la formation de nouveaux produits dans ces fissures empêchant ainsi le passage d'éléments néfastes pouvant endommager le béton (CO_2 , ions chlorures). Elle permet d'améliorer la durabilité des ouvrages. Pour évaluer cette capacité pour les matériaux cimentaires avec laitier de haut-fourneau cicatrisés, des essais de migration en régime stationnaire ont été réalisés. Cet essai permet de déterminer le coefficient de migration en régime permanent des chlorures dans les matériaux cimentaires.

VI.1.2.1. Principe de l'essai

L'essai de migration aux chlorures consiste à *déterminer le coefficient de migration des ions chlorures par un essai accéléré sous champ électrique en régime stationnaire* (issu de la norme XP P18-461). Des normes ont été mises en place vis-à-vis de cet essai pour des éprouvettes non-fissurées (XP P18-461, NT Build 492, ASTM C1202-10). Dans notre cas, pour travailler sur l'auto-cicatrisation, la fissuration des éprouvettes est indispensable. Des conditions particulières sont donc aménagées vis-à-vis de la norme (ex : choix du potentiel électrique). Le principe de l'essai est résumé sur la Figure 135. Il consiste à placer une éprouvette de mortier (point 7 sur la Figure 135) entre deux solutions. La solution en amont contenant du chlorure de sodium NaCl (solution anodique $0,7 \text{ mol.L}^{-1}$) s'apparentant à de l'eau de mer (point 11 sur Figure 135). La solution en aval est composée par de l'hydroxyde de sodium NaOH (solution cathodique $0,3 \text{ mol.L}^{-1}$) représentant la solution interstitielle (point 12). Un potentiel électrique (10V, point 4) est mis en place entre les deux cellules contenant les solutions afin d'accélérer la diffusion.

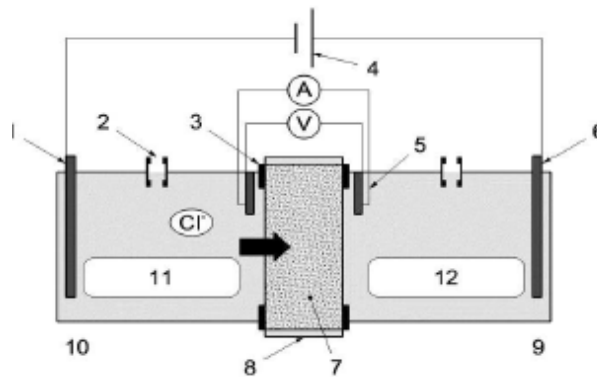


Figure 135. Principe de l'essai de migration accélérée aux chlorures en régime stationnaire (XP P18-461)

VI.1.2.1.1. Réalisation des éprouvettes

Les éprouvettes utilisées sont cylindriques avec un diamètre de 110 mm et une hauteur de 220 mm. Après coulage, elles sont conservées pendant deux jours à $23^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ et $45\% \pm 5\%$ H.R. Ensuite, elles sont démoulées et placées sous eau à $23^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$. À 5 jours, 3 cylindres de hauteurs 30 mm sont sciés dans l'éprouvette d'origine. Chaque disque est ensuite recouvert latéralement d'une résine renforcée par des fibres de verre (système similaire à celui utilisé pour les éprouvettes ayant servies à l'étude sur la

tomographie à rayons X). Le lendemain, soit à un âge de 6 jours, les éprouvettes sont fissurées par fendage. L'ouverture de la fissure est tout de suite quantifiée par microscopie optique (ouverture moyenne mesurée via le logiciel ImageJ). De plus, avant de réaliser l'essai de migration aux chlorures, les éprouvettes sont saturées par une solution d'hydroxyde de sodium similaire à la solution cathodique pendant 24 h. Cette étape permet de limiter la lixiviation de l'éprouvette pendant l'essai.

Sur les trois éprouvettes fissurées, la première est immédiatement testée via l'essai de migration aux chlorures. Le coefficient de migration D_{eff} le jour de la fissuration est déterminé. Les deux autres éprouvettes sont placées dans des bacs individuels remplis d'eau du robinet. L'une d'entre elles sera testée après 14 jours de stockage (âge de l'échantillon : 21 jours), la seconde après 21 jours (âge de l'échantillon : 28 jours).

En parallèle, une éprouvette non fissurée a également été testée pour chacune des formulations après 7 jours d'hydratation.

VI.1.2.1.2. Détermination de la teneur en chlorures dans la solution cathodique

L'essai de migration aux chlorures dure 7 jours. La température est mesurée pendant toute la durée de l'essai grâce à un thermocouple situé dans une cellule. Les solutions anodiques et cathodiques sont renouvelées toutes les 12 heures. La teneur en ions chlorures de la solution cathodique est alors déterminée par titrage. Trois mesures sont réalisées pour chaque titrage.

Pour quantifier la teneur en ions chlorures dans la solution cathodique, la méthode de Charpentier-Volhard a été utilisée. Elle consiste d'abord à ajouter une quantité importante de nitrate d'argent ($AgNO_3$) à la solution cathodique. Les ions Ag réagissent avec les ions chlorures disponibles. Le surplus est déterminé par l'ajout de thiocyanate de potassium ($KSCN$) (Éq. 39). La fin de la réaction est mesurée par de l'oxyde de fer (Fe_2O_3) conduisant à la formation d'un précipité rouge de tyocyanate de fer : $Fe(SCN)$ (Éq. 40). Il est noté que de l'acide nitrique est ajouté initialement pour éviter la formation d'hydroxyde métallique.



Ensuite le coefficient de migration D_{eff} se calcule à partir des équations suivantes :

$$D_{eff} = \frac{R \cdot T \cdot L \cdot J_{cathode}}{z \cdot F \cdot U \cdot C_{anode}} \quad \text{Éq. 41}$$

Où R est la constante des gaz parfait ($8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), T la température (K), L la hauteur de l'éprouvette (m), z valence du chlorure ($z = 1$), F la constant de Faraday ($96500 \text{ J} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$), U la différence de potentiel, C_{anode} la concentration de la solution anodique ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$) and $J_{cathode}$ le flux effectif ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) calculé par :

$$J_{cathode} = \frac{V \cdot \Delta C}{A \cdot \Delta t} \quad \text{Éq. 42}$$

Où V est le volume de la cellule (L), ΔC la différence de concentration de la solution cathodique durant Δt ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$), A la surface exposée de l'éprouvette (m^2), and Δt la différence de temps (s).

VI.1.3. Résultats

VI.1.3.1.1. Atteinte du régime permanent

L'essai de migration de chlorures est considéré terminé après l'atteinte du régime permanent. L'atteinte de ce régime se détermine à partir de la courbe évolution de la concentration en chlorures cumulée en fonction du temps. Ces résultats sont présentés pour toutes les éprouvettes testées sur la Figure 136. Ils montrent que la concentration cumulée augmente lentement correspondant à la migration des ions chlorures au travers des pores saturés dans le mortier ou de la fissure mais qui n'atteignent pas encore la cellule cathodique. Après 4 jours d'essai (âge de l'échantillon : 11 jours), la pente augmente significativement puis devient constante. L'amorçage de cette seconde pente dépend de la porosité du mortier et de la capacité des ions chlorures à se fixer sur la matrice cimentaire. Le régime permanent est alors atteint. Ces résultats s'accordent avec les travaux de [Gérard, 2000], [Djerbi, 2008] et [Jang, 2011].

Pour évaluer le coefficient de migration D_{eff} , il est nécessaire de connaître le flux effectif $J_{cathode}$ et donc l'évolution de la concentration de chlorures cumulée ΔC . Ce dernier est déterminé à partir des courbes données en Figure 136 et d'une analyse par régression non-linéaire (Éq. 43). Les paramètres φ , τ_L , τ_c sont déterminées par la méthode des moindres carrés. τ_L correspond au point d'inflexion de la courbe correspond au début de l'atteinte du régime permanent. À partir de la dérivée de l'équation, le taux de concentration est calculé à l'instant t égale à τ_L .

$$\Delta C = \varphi * \frac{\left(1 - \exp\left(\frac{-t}{\tau_c}\right)\right)}{\left(1 + \exp\left(\frac{-t - \tau_L}{\tau_c}\right)\right)} \quad \text{Éq. 43}$$

Les valeurs de pentes au régime permanent sont données dans le Tableau 33. Les tailles des fissures des éprouvettes et leurs évolutions après cicatrisation y sont également présentées.

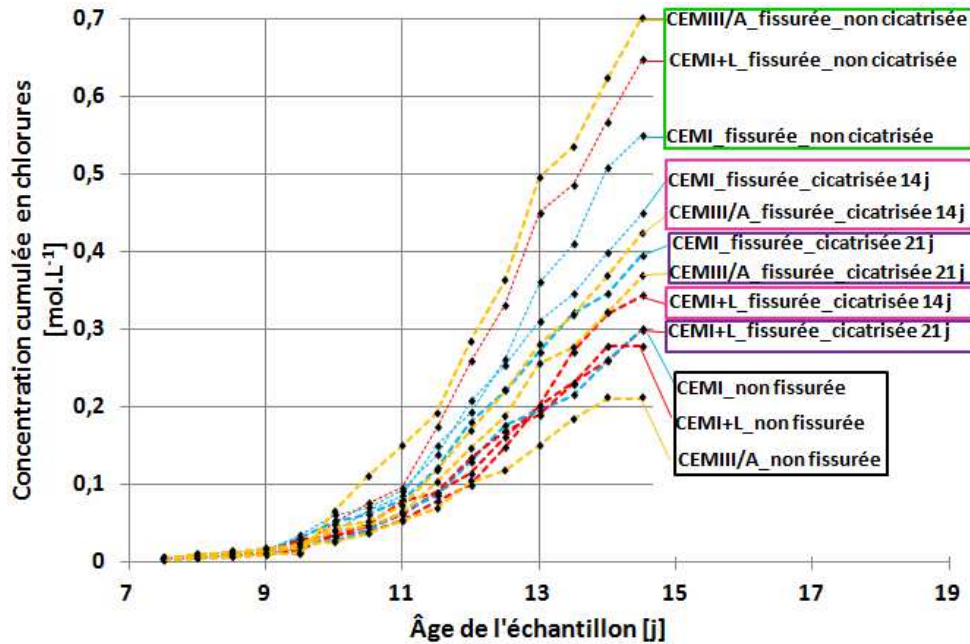


Figure 136. Évolution de la concentration en chlorures en fonction du temps pour les éprouvettes non fissurées, fissurées, fissurées et cicatrisées à 14 et 21 jours après stockage sous eau

Tableau 33. Évolution des ouvertures de fissures et des pentes de concentration cumulée pour les éprouvettes non fissurées, fissurées, fissurées et cicatrisées à 14 et 21 jours après stockage sous eau

		Non fissurée (7j)	Fissurée (7j) Non cicatrisée	Fissurée (7j) Cicatrisée (14j)	Fissurée (7j) Cicatrisée (21j)
CEMI	Ouverture de fissure initiale [µm]	/	126	131	137
	Ouverture de fissure après cicatrisation [µm]	/	/	43	41
	Pente de la concentration cumulée [10^{-3} mol.L ⁻¹ .j ⁻¹]	75	161	113	101
CEMI+L	Ouverture de fissure initiale [µm]	/	143	138	148
	Ouverture de fissure après cicatrisation [µm]	/	/	26	22
	Pente de la concentration cumulée [10^{-3} mol.L ⁻¹ .j ⁻¹]	71	185	101	83
CEMIII/A	Ouverture de fissure initiale [µm]	/	152	161	168
	Ouverture de fissure après cicatrisation [µm]	/	/	48	44
	Pente de la concentration cumulée [10^{-3} mol.L ⁻¹ .j ⁻¹]	61	185	112	97

Pour les matériaux sains, le comportement vis-à-vis de la diffusion aux chlorures est directement relié aux propriétés de la matrice cimentaire. La faible valeur finale obtenue en concentration cumulée pour le CEMIII/A provient de sa porosité plus fine à 7 jours (familles de pores principaux : 0,016 et 0,040 µm, Tableau 27).

Après fissuration à 7 jours, les valeurs de concentration cumulée augmentent significativement pour les 3 formulations. La taille de l'ouverture de la fissure est alors le paramètre le plus influent sur les résultats devant les propriétés de la matrice cimentaire ([Djerbi, 2007]). Il explique ainsi les valeurs de concentrations cumulées plus élevées pour les formulations de CEMI+L (185.10^{-3} mol.L⁻¹.j⁻¹) et CEMIII/A (185.10^{-3} mol.L⁻¹.j⁻¹) devant le CEMI (161.10^{-3} mol.L⁻¹.j⁻¹), les trois formulations ayant respectivement des fissures de 143 µm, 152 µm et 126 µm.

Cependant, l'auto-cicatrisation des fissures après stockage dans l'eau montre une diminution des valeurs finales de concentrations de chlorures cumulées. Les valeurs diminuent d'autant plus si le temps en conditions d'auto-cicatrisation augmente. Cette diminution provient de la formation de nouveaux produits après le stockage dans l'eau pendant 14 et 21 jours. Ces produits d'auto-cicatrisation remplissent la fissure permettant aux éprouvettes d'améliorer leurs propriétés de durabilité, limitant le passage des ions chlorures. Dès 14 jours, les formulations CEMI+L (101.10^{-3} mol.L⁻¹.j⁻¹) et CEMIII/A (112.10^{-3} mol.L⁻¹.j⁻¹) montrent une diminution significative du flux de chlorures. La diminution est particulièrement importante pour le CEMI+L. Après un âge de 28 jours, la formulation CEMI+L retrouve même une évolution de la concentration de chlorures cumulée (83.10^{-3} mol.L⁻¹.j⁻¹) proche du matériau sain (71.10^{-3} mol.L⁻¹.j⁻¹) indiquant la recouvrance presque totale de ces propriétés de durabilité vis-à-vis des chlorures.

VI.1.3.1.2. Coefficient de migration D_{eff}

Les résultats obtenus après calcul des coefficients de migration sont présentés sur la Figure 137. Les tendances sont similaires aux résultats obtenus précédemment.

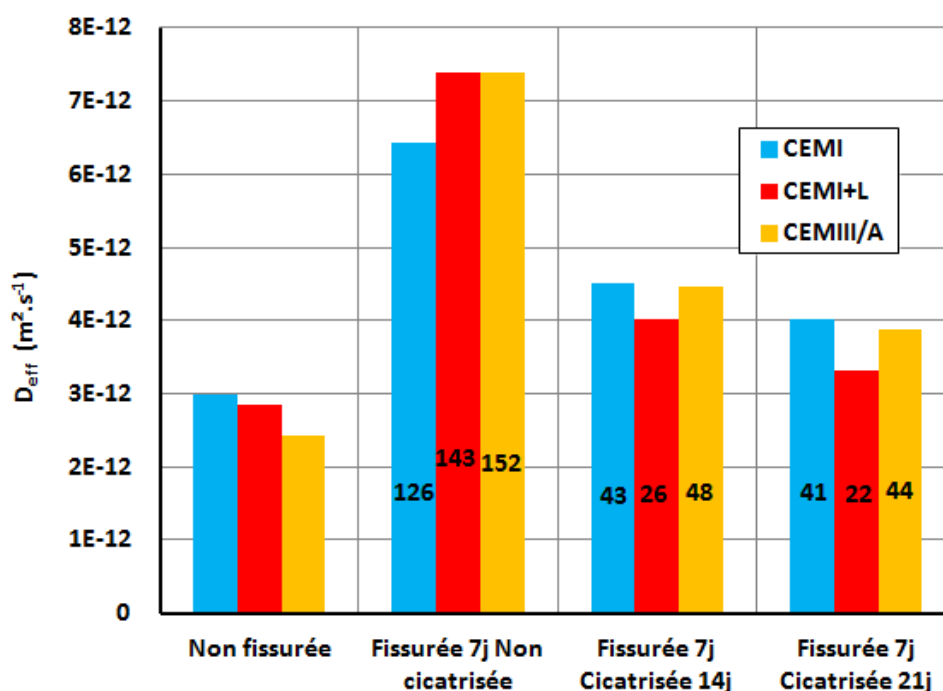


Figure 137. Coefficient de diffusion et ouverture de la fissure pour les formulations CEMI, CEMI+L et CEMIII/A pour les éprouvettes non fissurées, fissurées, fissurées et cicatrisées à 14 et 21 jours après stockage sous eau

Les éprouvettes non fissurées ont des coefficients de diffusion plus faibles avec des valeurs respectives pour le CEMI, le CEMI+L et le CEMIII/A de : $2,99 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, $2,84 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et $2,43 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Les plus faibles coefficients de diffusion pour les formulations avec laitier de haut-fourneau s'expliquent par leur réseau poreux plus fin et par leur plus grande capacité à fixer les chlorures ([Luo, 2003]). Cette particularité des formulations au laitier provient de leur plus faible teneur en sulfates ([Dhir, 1996]) et de leur plus grande teneur en aluminium ([Xu, 1997]) permettant la formation de sels de Friedel. Ces sels de Friedel sont d'autant moins solubles que le pH de la solution interstitielle est faible. Le pH de la solution interstitielle des ciments au laitier étant plus faible que celle du ciment Portland, son environnement est favorable à ces sels et à un coefficient de migration effectif plus faible. Ces résultats confirment les meilleurs potentiels de formulations au laitier à résister à des environnements avec chlorures d'où leur utilisation courante dans les milieux marins.

Après fissuration à 7 jours, les coefficients de migration les plus élevés correspondent aux éprouvettes ayant les ouvertures de fissures les plus importantes. Le CEMIII/A dont la fissure initiale est de $152 \mu m$ a un coefficient de diffusion effectif de $7,40 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ contre $6,43 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour le CEMI (fissure de $126 \mu m$) et $7,39 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour le CEMI+L (fissure de $143 \mu m$). Ainsi après fissuration à 7 jours, le coefficient de diffusion augmente respectivement de 115%, 160% et 200% pour les formulations CEMI, CEMI+L et CEMIII/A.

Malgré un coefficient de migration plus élevé après fissuration des éprouvettes avec laitier, une plus forte diminution du coefficient est observée pour ces éprouvettes après un stockage dans l'eau

pendant 14 jours. Les valeurs chutent de 30% pour le CEMI, 46% pour le CEMI+L et 40% pour le CEMIII/A. Ces diminutions s'observent également sur les valeurs des ouvertures de fissure moyennes où les ouvertures chutent de 131 μm à 43 μm pour le CEMI (67%), de 138 μm à 26 μm pour le CEMI+L (81%) et de 161 μm à 48 μm pour le CEMIII/A (70%). Ces résultats témoignent de la formation de nouveaux produits dans la fissure due au stockage des éprouvettes fissurées sous eau, dans une atmosphère faible en CO_2 où le contact eau-anhydres de la matrice favorisent la formation de nouveaux hydrates. Le meilleur potentiel de cicatrisation observé pour les formulations au laitier et notamment pour le CEMI+L peut s'expliquer par des degrés d'hydratation moins avancés pour ces deux formulations au jour de la fissuration. Ces éprouvettes disposent ainsi d'une quantité plus importante en anhydres comparés au CEMI et sont donc plus susceptibles de former des hydrates après l'immersion dans l'eau. Les résultats obtenus dans la partie hydratation avaient notamment mis en avant le bon potentiel d'hydratation du CEMI+L entre 7 et 28 jours. Ils montraient un comportement similaire pour le CEMI et le CEMIII/A vis-à-vis de l'auto-cicatrisation.

Après 21 jours en conditions de cicatrisation, le coefficient de diffusion continue de diminuer mais avec une cinétique plus faibles. Ainsi, entre 14 et 21 jours en conditions de cicatrisation, les coefficients de diffusion diminuent respectivement pour le CEMI, le CEMI+L et le CEMIII/A de 10%, 18% et 13%. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus précédemment pour le suivi par débit d'air et par tomographie à rayons X où une double cinétique était observée. Les résultats obtenus au microscope optique suivent les mêmes tendances avec des diminutions de l'ouverture de la fissure d'environ 3% pour l'ensemble des formulations. Ces résultats confirment le bon potentiel d'auto-cicatrisation des formulations avec laitier de haut fourneau notamment pour la formulation CEMI+L comparativement au ciment de référence.

VI.1.3.1.3. Influence de la taille de la fissure sur le coefficient de migration

La Figure 138 présente les rapports de coefficient de migration des éprouvettes fissurées sur les éprouvettes non fissurées en fonction de l'ouverture de fissure. Un comportement linéaire est observé pour les trois compositions. Ces résultats sont similaires à ceux de [Djerbi, 2008] pour des éprouvettes de bétons ordinaires et des bétons à hautes performances. Ces rapports sont légèrement plus élevés pour les éprouvettes contenant du laitier de haut-fourneau (CEMI+L et CEMIII/A). Ce constat peut être expliqué par une interaction plus faible entre la matrice et les ions chlorures dans une direction perpendiculaire à la fissure liée à une matrice cimentaire plus dense. Il s'accorde avec les résultats obtenus pour le coefficient de diffusion pour les matériaux non fissurés.

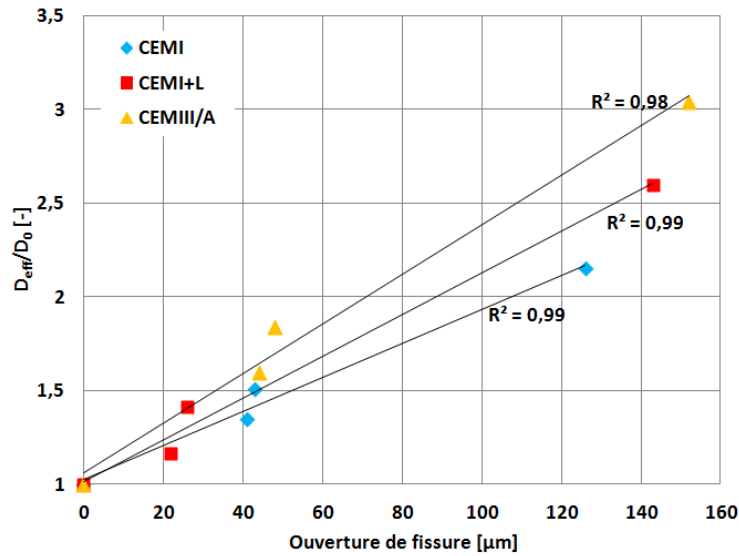


Figure 138. Évolution du rapport D_{eff}/D_0 en fonction de l'ouverture de la fissure (D_0 = coefficient de diffusion effectif de l'éprouvette non fissurée)

VI.1.3.1.4. Comparaison entre les coefficients de diffusion théoriques et expérimentaux

Pour déterminer l'effet de l'ouverture de la fissure sur la pénétration des chlorures, le coefficient de migration théorique $D_{\text{théo}}$ a été estimé à partir de l'Éq. 44 :

$$D_{\text{théo}} = \frac{A_f D_{\text{libre}} + A_{nf} D_{nf}}{A_f + A_{nf}} \quad \text{Éq. 44}$$

Où $D_{\text{théo}}$ est le coefficient de diffusion théorique en $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, A_f est la surface de fissure (m^2), A_{nf} , la surface de l'éprouvette non fissurée (m^2), D_{libre} et D_{nf} , les coefficients de diffusion aux chlorures de la solution libre ($2,032 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, solution infiniment diluée, pas de prise en compte de l'interaction avec les autres ions) et de l'éprouvette non fissurée ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).

Pour comparer les résultats théoriques et expérimentaux, les coefficients de diffusion ont été divisés par le coefficient de diffusion mesuré expérimentalement pour l'éprouvette non fissurée. Les résultats sont présentés dans le Tableau 34. Il est remarqué que les valeurs théoriques obtenues surestiment les valeurs expérimentales. L'erreur absolue est parfois significative (notamment pour le CEMI+L à un âge de 28 jours). La non-prise en compte de la rugosité et de la tortuosité de la fissure dans la formule théorique peuvent expliquer ces divergences.

Tableau 34. Comparaison des rapports $D_{théo}/D_{nf}$ et D_{eff}/D_{nf}

	CEMI			CEMI+L			CEMIII/A		
	$D_{théo}/D_{nf}$	D_{eff}/D_{nf}	Erreur	$D_{théo}/D_{nf}$	D_{eff}/D_{nf}	Erreur	$D_{théo}/D_{nf}$	D_{eff}/D_{nf}	Erreur
Fissurée (7j)	2,0	2.2	0.08	3,8	2,6	0,45	3,3	3,0	0,08
Non cicatrisée									
Fissurée (7j)	1,3	1.5	0.12	2,8	1,4	0,99	2,3	1,8	0,25
Cicatrisée (14j)									
Fissurée (7j)	1.3	1.4	0.02	2,8	1,2	1,38	2,3	1,2	1,38
Cicatrisée (21j)									

VI.1.3.2. Bilan

Les essais de migration aux chlorures ont permis de déterminer l'évolution du coefficient de diffusion effectif D_{eff} des 3 formulations CEMI, CEMI+L et CEMIII/A pour des éprouvettes fissurées puis auto-cicatrisées pendant 14 et 21 jours sous eau. Ces résultats ont également été comparés aux coefficients de diffusion des matériaux non fissurés.

Les résultats montrent notamment un bon potentiel d'auto-cicatrisation pour la formulation CEMI+L comparé au CEMI et CEMIII/A. Ces résultats sont ainsi similaires aux résultats obtenus précédemment dans le chapitre 5. Ce bon potentiel peut s'expliquer notamment par une teneur plus élevée en anhydres pour cette formulation au jour de la fissuration et à un potentiel d'hydratation élevé entre 7 et 28 jours (résultats présentés dans le chapitre 4).

En revanche, les résultats diffèrent quelque peu pour le CEMIII/A comparés aux études menées dans le chapitre 4. Le CEMIII/A montre effectivement un potentiel d'auto-cicatrisation plus important par rapport au CEMI pour l'essai de migration alors que les résultats étant globalement similaires pour ces deux formulations dans les études précédentes. Ces différences peuvent s'expliquer par un contact avec une solution eau-ions chlorures durant toute la durée de l'essai aux chlorures qui peuvent avantager le CEMIII/A dont le degré d'hydratation est supposé plus faible au jour de la fissuration que le CEMI. Les études menées via le tomographe se faisaient en atmosphère sèche (conditions ambiantes) qui ne pouvaient pas favoriser la formation de produits au cours de la mesure. De plus, il a été vu que les éprouvettes non-fissurées de CEMIII/A possédaient un coefficient de diffusion plus faible que le CEMI dues à leur plus faible porosité et à leur plus grande capacité à fixer les ions chlorures. Il est donc possible qu'une fois le processus d'auto-cicatrisation amorcé, cette formulation soit capable de fixer plus d'ions chlorures et donc de réduire les ions chlorures atteignant la solution cathodique.

Ces résultats confortent les résultats obtenus précédemment et témoignent du bon potentiel des méthodes utilisées pour suivre l'auto-cicatrisation : la tomographie à rayons X et l'essai de migration aux chlorures.

Afin d'étudier les propriétés mécaniques des matériaux cimentaires à l'échelle microscopique, des essais de nano-indentation ont été réalisés. Le fonctionnement de ce dispositif, les échantillons utilisés et l'interprétation des résultats sont présentés ci-dessous.

VI.2. Propriétés mécaniques des produits de cicatrisation

De nombreuses études ont été menées pour suivre l'évolution des propriétés mécaniques des matériaux cicatrisés ([Dhir, 1973], [Granger, 2007], [Schlangen, 2009]). Ces études travaillent à l'échelle macroscopique par des essais de fendage, des essais de compression ou encore de flexion trois points. Les auteurs s'accordent pour trouver une bonne recouvrance de la raideur pour des éprouvettes cicatrisées. Les résultats divergent davantage pour la recouvrance de la résistance mécanique. Afin de vérifier si une recouvrance des propriétés mécaniques est possible à l'échelle macroscopique, nous sommes intéressés aux propriétés mécaniques des produits de cicatrisation à une échelle microscopique. En effet, de bonnes propriétés mécaniques des produits de cicatrisation à l'échelle microscopique pourraient suggérer une bonne recouvrance de ces propriétés à échelle plus large. Pour étudier ces propriétés, des essais mécaniques par nano-indentation ont été réalisés à l'École des Mines de Douai. Le dispositif de l'École des Mines présente l'avantage de réaliser des essais de nano-indentation dans un MEB et donc d'observer en amont la zone où l'indent est réalisé.

VI.2.1. Principe de la nano-indentation

La nano-indentation est une technique de caractérisation des propriétés mécaniques des matériaux. L'essai consiste à appliquer une charge au moyen d'un indenteur sur une phase d'un matériau et de suivre son évolution en fonction de la profondeur de pénétration. Dans cette étude, l'indenteur (Figure 139) est piloté en déplacement, l'effort appliqué est mesuré au moyen d'un capteur piézo-électrique situé en dessous de l'échantillon. Le déplacement de l'indenteur, soit sa profondeur de pénétration, se mesure par un capteur laser (situé à 5 mm de l'indenteur, Figure 140). L'indenteur utilisé est de type Berkovich modifié (diamant pyramidal à base triangulaire). Il présente l'avantage d'avoir la même aire de contact pour toute profondeur de pénétration. Les courbes force-déplacement sont ensuite exploitées pour calculer le module de la phase étudiée et sa dureté. Les procédures de calcul sont expliquées ci-après.

De nombreuses études menées sur la nano-indentation et sur les matériaux cimentaires réalisent une série d'essais d'indenteurs sur une surface de l'échantillon (ex : 200 points de mesures) sans savoir quelles phases ont été impactées exactement. Un exemple de cartographie d'indenteurs est présenté sur la Figure 141. Les résultats s'accompagnent d'une analyse statistique afin d'associer les propriétés mécaniques à chaque phase. Cette analyse est « relativement facile » à mener si le nombre de phases est limité (2 ou 3). Le dispositif de nano-indentation utilisé dans notre étude est intégré à un MEB. Ainsi, la phase que l'on souhaite étudier est d'abord visualisée au MEB afin de positionner l'indenteur sur cette phase.

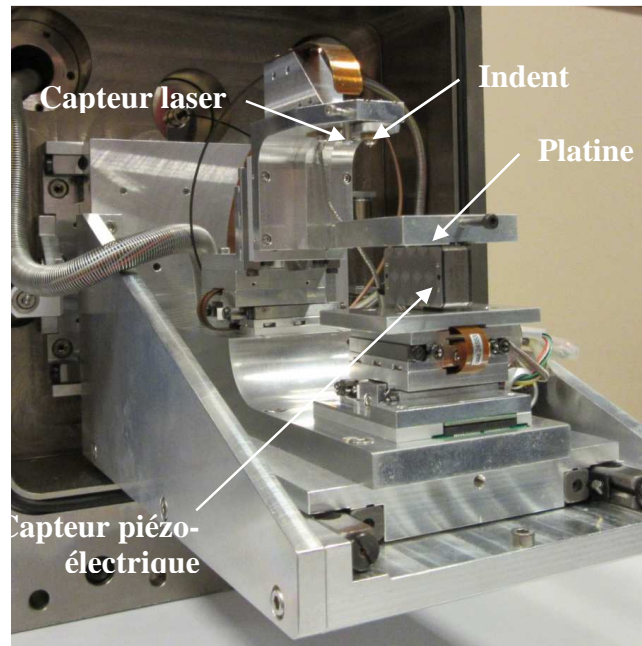


Figure 139. Dispositif de nano-indentation à l'École des Mines de Douai

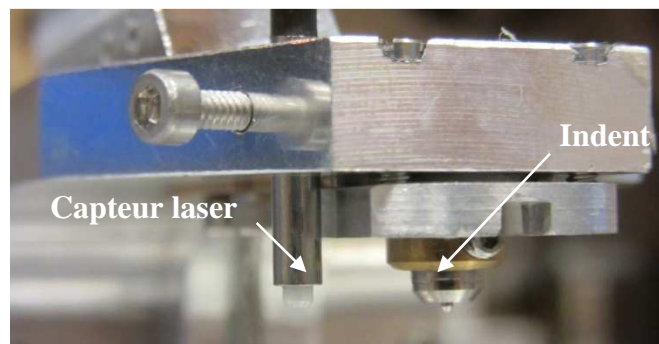


Figure 140. Indenteur Berkovich et capteur laser

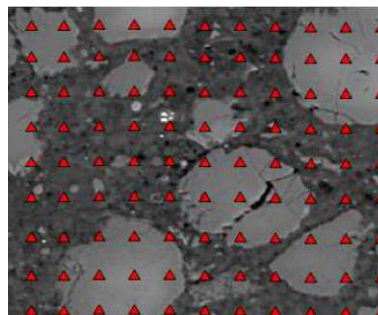


Figure 141. Cartographie des essais de nano-indentation [Vandamme, 2008]

VI.2.2. Préparation des échantillons

Les échantillons utilisés (GU+L) sont issus de la campagne d'essais réalisée au MEB avec EDS. Ils proviennent des éprouvettes de mortier des cœurs expansifs.

La géométrie de cet échantillon permettant de l'insérer dans le MEB de l'Université de Sherbrooke mais pas dans le MEB de l'École des Mines de Douai, il a été en partie scié (dans la partie résine). Enfin,

afin d'évacuer les électrons arrivant sur l'échantillon le plus facilement possible, une couche de carbone (< 3 nm) et de la laque d'argent sont appliquées comme indiqué sur la Figure 142.

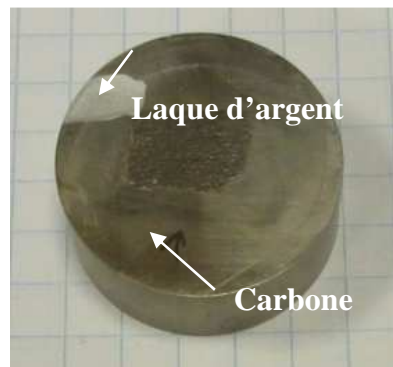


Figure 142. Échantillon MEB

VI.2.3. Mise en place de l'échantillon sur le dispositif

L'échantillon est placé sur le dispositif de nano-indentation (Figure 143). Pour que l'échantillon reste immobile lors des essais, il est fixé au moyen de la laque d'argent sur la platine. La laque d'argent doit sécher pendant plusieurs heures pour être totalement fixe. Enfin, toujours pour mieux évacuer les électrons, le trait de laque d'argent réalisé sur l'échantillon est prolongé jusqu'à la platine.

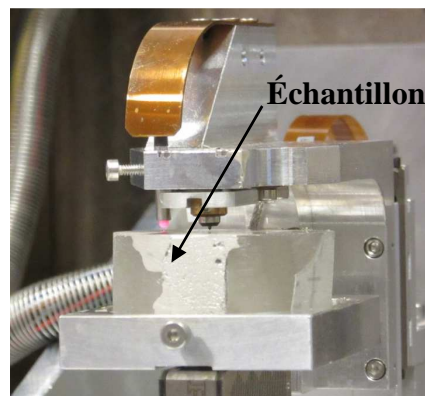


Figure 143. Mise en place de l'échantillon sur la platine

VI.2.4. Réalisation des essais

Après mise en place du dispositif de nano-indentation dans le MEB, le vide est réalisé jusqu'à $2,5 \cdot 10^{-3}$ Pa. L'échantillon est d'abord observé pour cibler la zone souhaitée. Trois phases ont été étudiées : les anhydres (3 indents réalisés), les hydrates (C-S-H, 6 indents réalisés) et les produits de cicatrisation (carbonate de calcium, 7 indents). La charge appliquée par l'indent se fait en plusieurs étapes : dans un premier temps elle atteint la valeur de 50 mN puis est maintenue constante pendant 15 secondes et enfin déchargée. Après impact, la largeur de la marque laissée par l'indenteur mesure 10 μm .

VI.2.5. Interprétation des résultats

La courbe type récupérée après l'essai est présentée en Figure 144. Le comportement hystérétique est expliqué par [Velez, 2001] comme la dissipation de l'énergie liée au comportement visco-élastique du matériau après déformation plastique. Pour calculer le module et la dureté Martens, seule la courbe

de décharge est étudiée. Le retour élastique de la phase implique une différence de profondeur de l'indenteur entre le moment de chargement maximal (h_{\max}) et la décharge complète (h_f). Elle est représentée sur la Figure 145. Les différents paramètres présentés sur les Figure 144 et Figure 145 sont :

- P_{\max} : la charge maximale atteinte ;
- h_{\max} : la profondeur maximale atteinte en P_{\max} ;
- h_f : la profondeur résiduelle après retrait de l'indenteur ;
- h_c : la profondeur de contact déduite de la pente de la courbe de déchargement [Oliver, 1992]

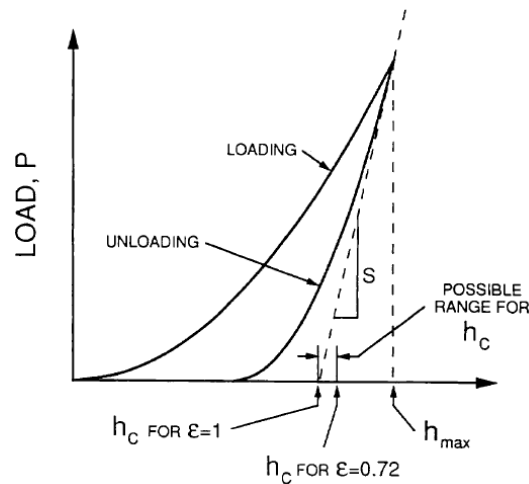


Figure 144. Courbe charge – déplacement [Oliver, 1992]

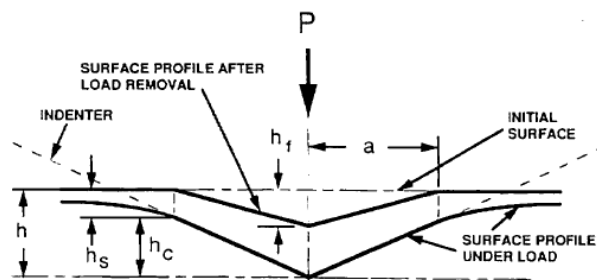


Figure 145. Représentation des différentes profondeurs de l'indenteur au chargement maximal et à la décharge [Oliver, 1992]

Dans la littérature, l'ensemble des auteurs ayant travaillé sur la nano-indentation ([Velez, 2001], [Zhu, 2007], [Vandamme, 2008]) s'appuient sur les travaux d'Oliver et Pharr pour calculer le module et la dureté ([Oliver, 1992]). Les relations principales de cette méthode utilisée pour l'exploitation des résultats sont brièvement rappelées :

VI.2.5.1. Calcul de la dureté H

[Oliver, 1992] représente la variation de la charge P en fonction de la profondeur de pénétration de l'indenteur h par :

$$P = B(h - h_f)^m \quad \text{Éq. 45}$$

Où P est la charge appliquée (au moment de la décharge), h est la profondeur de l'indenteur. h_f est déterminé après le retrait de l'indenteur, B et m sont des paramètres dépendant de la nature du matériau. Ils sont déterminés ici par identification sur la courbe via un outil numérique.

La courbe est étudiée entre 40% et 98% de la charge maximale P_{max} afin de s'affranchir de la fin de la courbe en forme de « virgule ». Cette forme particulière est liée le plus souvent à un artefact de mesure. Après extraction des points expérimentaux de cette plage de mesure et identification de B et m, la pente de la courbe est obtenue par :

$$S_u = \left(\frac{dP}{dh} \right)_{h=h_{max}} = mB(h_{max} - h_f)^{m-1} \quad \text{Éq. 46}$$

Enfin, la hauteur h_c est déterminée par :

$$h_c = h_{max} - \varepsilon \frac{P_{max}}{S_u} \quad \text{Éq. 47}$$

Où ε dépend du type d'indenteur. Dans notre cas $\varepsilon = 0,75$ (valeur recommandée par [Oliver, 1992]).

Ensuite pour déterminer la dureté, plusieurs méthodes sont possibles. Il peut être choisi de travailler sur l'aire de contact réel (dureté de Martens HM) ou l'aire de contact projetée (dureté de pénétration HIT). La différence entre ces deux aires est présentée sur la Figure 146. La dureté HIT présente l'avantage d'être indépendante de la profondeur de pénétration, elle sera utilisée ici. Pour un indenteur de Berkovich modifié, la dureté de HIT est calculée par l'Éq. 48.

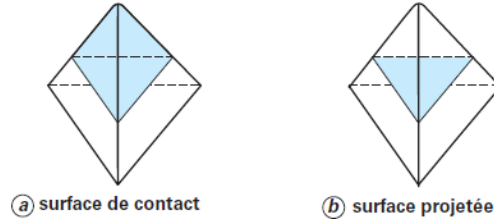


Figure 146. Aires de contact (a) et projetée (b) pour un indenteur Berkovich [François, 2005]

$$HIT = \frac{P_{max}}{24,50 \cdot h_c^2} \quad \text{Éq. 48}$$

Où HIT s'exprime en MPa, P en N et h_c en mm.

iii. Calcul du module E_m

Le calcul du module se fait toujours à partir de la pente de la décharge et de l'aire de contact projetée. La relation donnée par [Oliver, 1992] est décrite dans l'Éq. 49 :

$$S = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \beta E_r \sqrt{A_c} \quad \text{Éq. 49}$$

Où E_r est le module d'élasticité réduit, A_c l'aire de contact projetée pour indenteur Berkovich modifié ($=24,50h_c^2$). β est un facteur de forme purement géométrique. Les valeurs considérées dans la littérature dépendent des auteurs et varient autour de 1 ([Chicot, 2013]). Dans cette étude β est pris égal à 1,034 ([Velez, 2001]).

Le module d'élasticité réduit est défini par :

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu_m^2}{E_m} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i} \quad \text{Éq. 50}$$

Où ν_m et ν_i sont les coefficients de poisson du matériau impacté et de l'indenteur, E_m et E_i leurs modules d'Young respectifs. Pour l'indenteur de Berkovich en diamant, les valeurs de ν_i et E_i sont respectivement 0,07 GPa et 1141 GPa ([Vandamme, 2008]).

VI.2.6. Résultats

Dans cette étude, un seul échantillon a pu être testé par nano-indentation. Il a cependant été possible d'étudier les propriétés mécaniques des produits de cicatrisation et de la matrice du mortier GU+L_f28j. Dans un premier temps, les essais réalisés sur les anhydres seront étudiés. Plusieurs auteurs se sont penchés sur l'étude de la dureté et du module de ces phases, ainsi nous bénéficierons de plusieurs valeurs à comparer aux résultats de cette étude. Ensuite, les C-S-H (matrice saine) et les carbonates de calcium (produits de cicatrisation) seront analysés.

VI.2.6.1. *Les anhydres*

Trois points de mesure ont été réalisés dans des phases anhydres. Leurs observations au MEB sont respectivement présentées pour les points A1, A2 et A3 sur les Figure 147, Figure 148 et Figure 149.

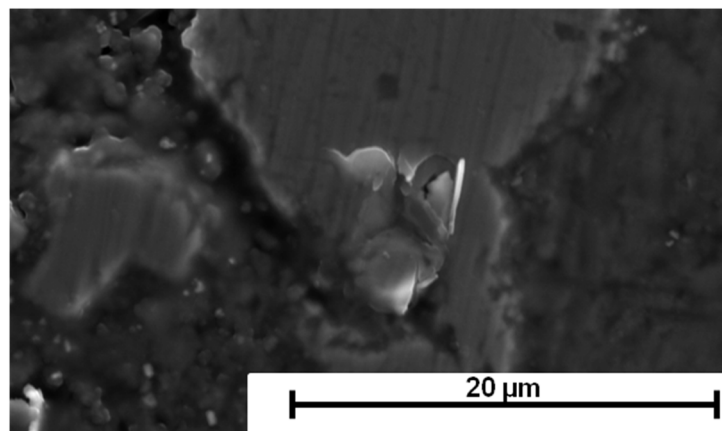


Figure 147. Observation au MEB d'un anhydre (A1)

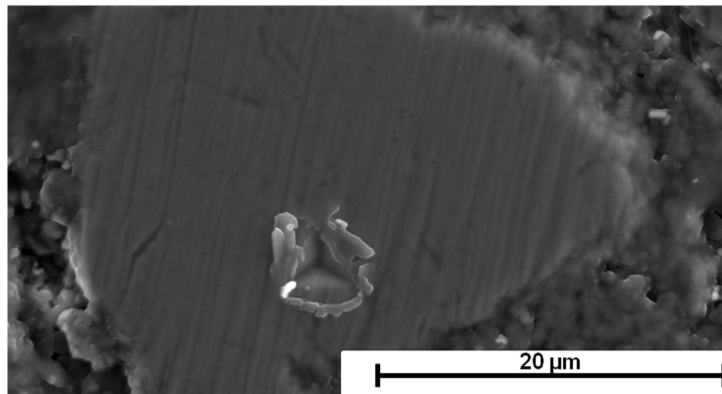


Figure 148. Observation au MEB d'un anhydre (A2)

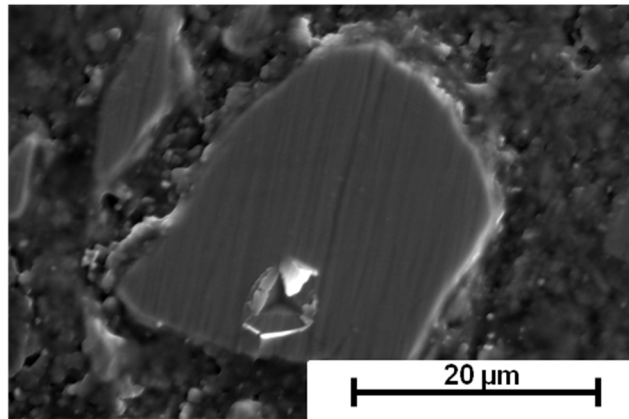


Figure 149. Observation au MEB d'un anhydre (A3)

Les résultats de dureté HIT et de module d'Young E_m sont présentés dans le Tableau 35.

Tableau 35. Résultats de dureté et module pour les anhydres

Points	Dureté HIT [GPa]	Module E_m [GPa]
A1	3,8	35,4
A2	4,2	56,5
A3	6,0	41,9
Bilan	$4,7 \pm 1,0$	$44,6 \pm 8,8$

Les travaux de [Velez, 2001] (cités par de plusieurs auteurs) donnent des valeurs de duretés et de modules pour des anhydres synthétisés au laboratoire (Tableau 36). Il n'est pas précisé par l'auteur si la dureté est HM ou HIT.

Tableau 36. Résultats obtenus par [Velez, 2001]

	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	Alite	Bélite
H [GPa]	$8,7 \pm 0,5$	$8 \pm 1,0$	$10,8 \pm 0,7$	$9,5 \pm 1,4$	$9,2 \pm 0,5$	$8,8 \pm 1,0$
E [GPa]	135 ± 7	130 ± 20	145 ± 10	125 ± 25	125 ± 7	127 ± 10

Les valeurs de [Velez, 2001] sont deux à trois fois supérieures aux valeurs présentées dans le Tableau 35 aussi bien pour la dureté que pour le module. Plusieurs facteurs peuvent expliquer ces différences :

- Les matériaux : les matériaux employés par [Velez, 2001] sont des produits synthétisés au laboratoire et « monphasique ». Dans notre cas, les anhydres observés sont intégrés dans un mortier hydraté. Ainsi, suivant le niveau de dissolution de l'anhydre pour former des hydrates, le module peut varier des bords au cœur du grain anhydre (parties partiellement dissoutes sur les bords). De plus un produit synthétisé au laboratoire peut être considéré comme « parfait ». Un produit issu de l'industrie peut présenter plus de défauts au vu de son processus de fabrication et peut expliquer la différence de résultats ;
- Volume d'influence : lors de la pénétration de l'indenteur, un volume autour du point d'impact est affecté par l'essai. Ainsi les mesures données par l'essai ne correspondent pas à un point mais à une zone. Les valeurs proposées dans la littérature pour le volume d'influence peuvent

varier : $1\text{ }\mu\text{m}^3$, $5\text{ }\mu\text{m}^3$, 2 à 5 fois la profondeur de l'indenteur (soit entre 2 et $10\text{ }\mu\text{m}$). Par rapport au grain anhydre, si l'impact est réalisé proche des hydrates ou proche de grain de sable, les valeurs vont être influencées par les propriétés mécaniques de ces phases. La présence d'un grain de sable ou de C-S-H proche du point d'impact ne peut se voir au MEB si ces derniers sont situés sous la surface. On voit notamment, que les points A1 et A3 situés dans un anhydre mais proche des C-S-H ont des duretés et des modules plus faibles comparés au point A2 (plus au centre de l'anhydre).

Cependant pour vérifier si les valeurs obtenues peuvent s'approcher des résultats de [Velez, 2001], l'impact de la plage des points expérimentaux étudiés (entre $0,4P_{\max}$ et $0,98P_{\max}$) a été étudié en variant la valeur initiale à $0,5P_{\max}$, $0,6P_{\max}$, $0,7P_{\max}$, $0,8P_{\max}$ et $0,9P_{\max}$ pour le point A2. Le calcul consiste à comparer les valeurs de la pente S_u obtenu pour ces plages (S_u non forcé) et les valeurs de S_u obtenu si on prend un $E_m = 120\text{ GPa}$ (valeur proche de [Velez, 2001] ; S_u forcé). Les résultats sont présentés dans le Tableau 37. Il est précisé que dans la littérature, les auteurs n'indiquent par forcément la plage qu'ils ont choisie.

Tableau 37. Valeurs de pente S_u en variant la plage de mesures et valeur de S_u pour $E_m = 120\text{ GPa}$

Plage de mesures	S_u non forcé [N.mm^{-1}]	S_u forcé [N.mm^{-1}]
$0,4P_{\max}$-$0,98P_{\max}$	233,3	468,7
$0,5P_{\max}$-$0,98P_{\max}$	279,7	
$0,6P_{\max}$-$0,98P_{\max}$	163,7	
$0,7P_{\max}$-$0,98P_{\max}$	224,8	
$0,8P_{\max}$-$0,98P_{\max}$	163,0	
$0,9P_{\max}$-$0,98P_{\max}$	87,82	

Ainsi, pour un module de 120 GPa , la pente de la courbe de décharge devrait être égale à $468,7\text{ N.mm}^{-1}$. Malgré les variations de la plage de mesure, cette valeur n'est jamais atteinte confirmant l'écart de nos mesures avec celles de [Velez, 2001].

[Zhu, 2007] a travaillé sur une pâte de ciment hydraté (CEMI 42,5, $E/L=0,35$). Ce dernier a réalisé 240 indenteurs sur une surface de $150 \times 150\text{ }\mu\text{m}^2$ espacés de $10\text{ }\mu\text{m}$. Les essais sont réalisés à partir d'un indenteur conique ainsi les valeurs de dureté ne pourront être comparées car elles dépendent du type d'indenteur utilisé (surface de contact différente). En revanche, le module étant une propriété intrinsèque, les valeurs peuvent être comparées. Les résultats de [Zhu, 2007] sont présentés en Figure 150.

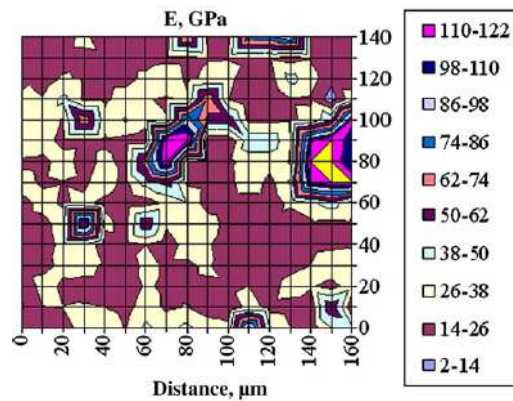


Figure 150. Cartographie des modules d'Young obtenus sur une pâte de ciment [Zhu, 2007]

Pour la phase anhydre, [Zhu, 2007] observe un module variant de 40 à 122 GPa. Plus l'indenteur est proche des hydrates et plus le module est faible. En revanche, au cœur de la phase anhydre, le module est maximal. Ainsi ces résultats sont assez proches nos valeurs où les indenteurs réalisés à proximité des hydrates ont des modules de 35,4 GPa et 41,9 GPa contre 56,5 GPa vers le centre de l'anhydre. Malgré les différences de matériaux (pâte de ciment contre mortier, CEMI 42,5 contre GU+L), il est observé des comportements similaires de module.

VI.2.7. Les hydrates (C-S-H)

Les hydrates observés au MEB avec EDS sont des C-S-H. La portlandite n'est pas visible probablement entièrement recouverte par les C-S-H. Pour cette phase, six mesures ont été réalisées (H1 – H6). Il n'a pas été possible de rattacher à chaque mesure la photo MEB correspondante car de nombreuses mesures ont été réalisées dans les hydrates avant le démarrage de l'étude pour définir la charge à appliquer pour les matériaux testés (50 mN pour matériaux cimentaires). Seul un point situé proche du carbonate de calcium a été identifié (Figure 151). La Figure 152 présente une autre image d'observations MEB des C-S-H indentés.

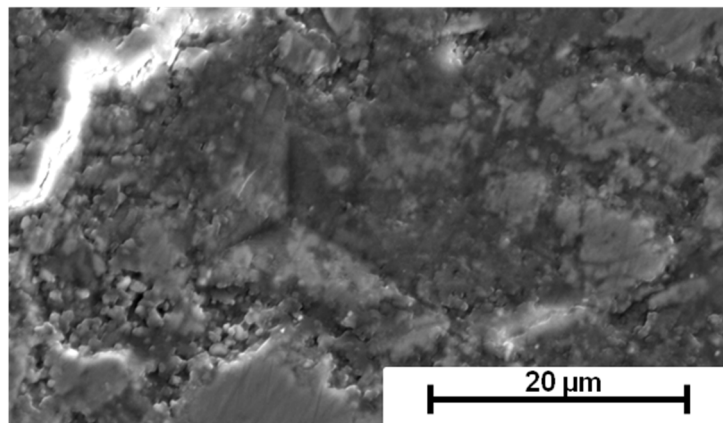


Figure 151. Observation au MEB de l'indenteur dans les C-S-H (H2) proche d'un anhydre

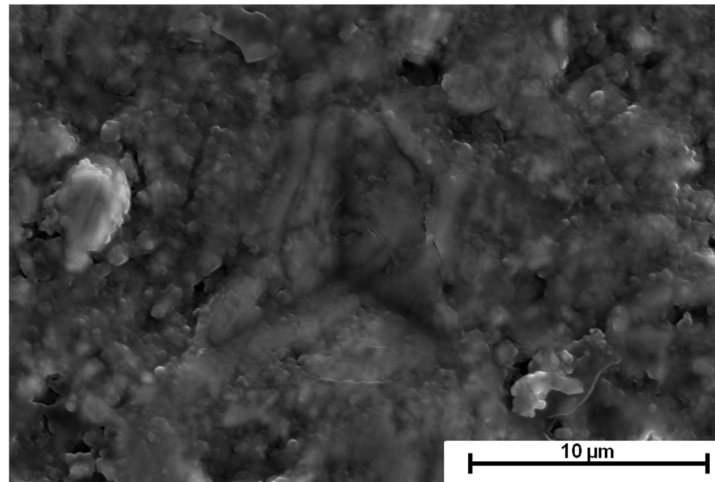


Figure 152. Observation au MEB de l'indenteur dans les C-S-H

Les valeurs obtenues pour les 6 points sont présentées dans le Tableau 38 (plage de mesures $0,4P_{\max}$ et $0,98P_{\max}$) :

Tableau 38. Résultats de dureté et module pour les C-S-H

Points	Dureté HIT [GPa]	Module E_m [GPa]
H1	1,7	17,9
H2	1,1	11,6
H3	0,5	7,9
H4	0,7	10,1
H5	0,4	9,1
H6	0,3	6,2
Bilan	$0,8 \pm 0,5$	$10,5 \pm 3,7$

Les valeurs obtenues pour les C-S-H montrent une plus grande variabilité comparées aux valeurs des anhydres aussi pour la dureté que pour le module. Ces différences peuvent s'expliquer par la différence de structures des C-S-H et des anhydres. Comparées aux anhydres, les valeurs de dureté et de module sont plus faibles pour les C-S-H (dureté moyenne de 0,8 GPa contre 4,7 GPa pour les anhydres et 10,5 GPa contre 44,6 GPa pour les modules). Ces valeurs peuvent s'expliquer par la structure en fibres ou en particules irrégulières ($\sim 0,3 \mu\text{m}$) des C-S-H contenant des pores internes.

Dans la littérature, [Vandamme, 2008] a travaillé sur des pâtes de ciment Portland avec des E/L variant de 0,15 à 0,40. L'auteur a étudié le module des C-S-H de faible densité (~ 25 GPa), de grande densité (~ 30 GPa) et de très grande densité (~ 45 GPa). Les valeurs obtenues pour la dureté (indenteur de Berkovich) varient entre 0,6 et 1,5 GPa. La comparaison des modules d'Young obtenus ici ($10,5 \text{ GPa} \pm 3,7 \text{ GPa}$) montrent des valeurs supérieures pour [Vandamme, 2008]. Ces différences peuvent provenir de la différence entre les pâtes de ciment réalisées par cet auteur où la structure de C-S-H est plus dense et les mortiers réalisés dans notre étude. Elles peuvent aussi venir des différences de E/L (0,15-0,40). [Vandamme, 2008] observe notamment une augmentation des valeurs de modules avec la diminution du rapport E/L.

La comparaison des valeurs obtenues avec celles de [Zhu, 2007] montrent également plus de divergence par rapport aux anhydres. Pour [Zhu, 2007], le module des hydrates varie entre 20 et 40 GPa. La différence peut encore une fois provenir de la différence entre pâte de ciment et mortier et les différents E/L. Cependant, [Vandamme, 2008] insiste également sur l'importance de l'état de surface des échantillons pour réaliser de la nano-indentation. Dans cette étude, les échantillons ont été à la base préparés pour des observations MEB avec EDS et non pas pour de la nano-indentation.

Cependant, une étude similaire à celle présentée pour les anhydres a été menée afin de vérifier l'influence du choix de la plage de mesures. Les points étudiés sont H1 et H2 pour les mêmes plages de mesures précédentes. Le module de référence pris pour le S_u forcé est 20 GPa. Les résultats sont présentés dans les Tableau 39 et Tableau 40:

Tableau 39. Valeurs de pente S_u en variant la plage de mesures et valeur de S_u pour $E_m = 20$ GPa pour H1

Plage de mesures	S_u non forcé H1 [N.mm ⁻¹]	S_u forcé [N.mm ⁻¹]
0,4P_{max}-0,98P_{max}	120,8	142,9
0,5P_{max}-0,98P_{max}	154,1	

Tableau 40. Valeurs de pente S_u en variant la plage de mesures et valeur de S_u pour $E_m = 20$ GPa pour H2

Plage de mesures	S_u non forcé [N.mm ⁻¹]	S_u forcé [N.mm ⁻¹]
0,4P_{max}-0,98P_{max}	96,7	166,0
0,5P_{max}-0,98P_{max}	100,8	
0,6P_{max}-0,98P_{max}	123,8	
0,7P_{max}-0,98P_{max}	132,9	
0,8P_{max}-0,98P_{max}	129,4	
0,9P_{max}-0,98P_{max}	62,5	

Pour le point H1, on observe qu'une plage 0,5P_{max} – 0,98P_{max} permet d'atteindre la même pente que pour un module de 20 GPa. Ainsi pour ce point et cette plage, la valeur expérimentale est proche des résultats de [Zhu, 2007] et [Vandamme, 2008]. Remarquons que pour la première plage de mesures étudiée, le module (17,9 GPa) était déjà proche des valeurs de la littérature. Le point H2 en revanche a un module de 11,6 GPa pour la plage 0,4P_{max} – 0,98P_{max}. On observe que quelque soit la plage choisie la pente n'atteint jamais la pente forcée (166 N.mm⁻¹). Elle s'approche de cette valeur pour la plage 0,7P_{max} – 0,98P_{max} mais reste tout de même éloignée. Ainsi dans ce second cas, le module reste toujours inférieur aux modules issus de la littérature. Le reste des points de mesures (H3 - H6) ont des modules plus faibles que les points H1 et H2. On peut donc supposer qu'eux aussi n'atteindront jamais la valeur de pente forcée. Tout comme les anhydres, les données expérimentales obtenues pour les C-S-H ne s'accordent pas avec la littérature. Comme expliqué précédemment, ces différences peuvent provenir du type de matériaux, des E/L ou encore du polissage.

VI.2.8. Carbonate de calcium

La dernière phase étudiée par nano-indentation correspond au carbonate de calcium formé par auto-cicatrisation. La couche de carbonate de calcium formée est clairement visible dans la fissure comme observé sur la Figure 153 où la distinction entre le carbonate de calcium et la matrice est marquée par un trait bleu. La partie noire correspond à la résine. Sept indents ont été réalisés dans le carbonate de calcium. Certains indents ont été réalisés proche de la matrice, au milieu de la couche de calcite ou proche de la résine comme le montrent les Figure 154, Figure 155 et Figure 156.

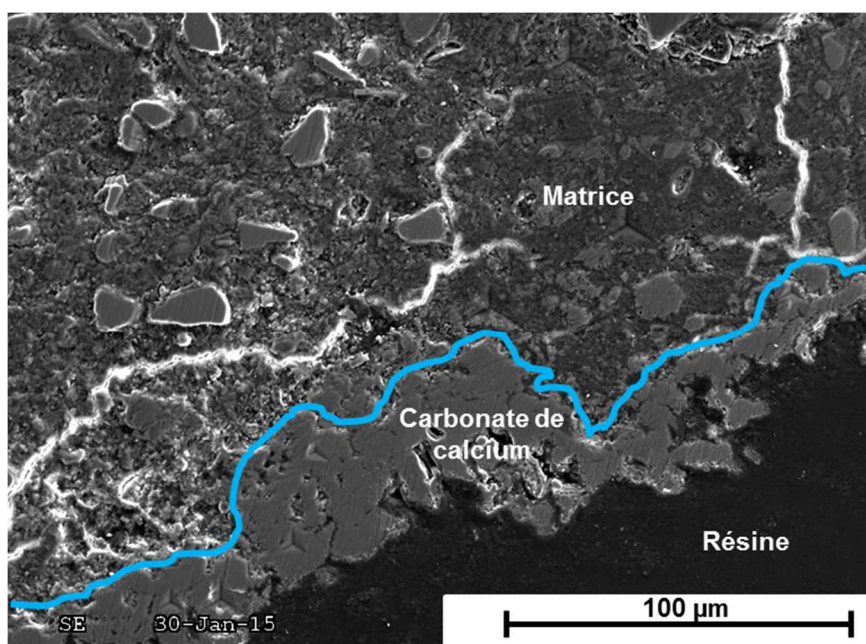


Figure 153. Observation au MEB de la couche de carbonate de calcium formée dans la fissure

Les résultats obtenus pour les sept indenteurs sont :

Tableau 41. Duretés et Module E_m pour le carbonate de calcium (produit de cicatrisation)

Points	Dureté HIT [GPa]	Module E_m [GPa]
C1	1,3	10,9
C2	1,7	13,5
C3	2,6	23,8
C4	1,7	30,8
C5	4,8	52,5
C6	0,7	12,6
C7	1,2	15,1
Bilan	$2,0 \pm 1,3$	$22,7 \pm 13,8$

Ces résultats montrent une grande disparité avec des valeurs variant de 0,7 à 4,8 GPa pour la dureté et 10,9 à 52,5 GPa pour le module. Il est remarqué que les points de plus faibles valeurs (C1, C6, C7) sont ceux situés proche de la résine. En revanche, les points C3, C4 et C5 ont été réalisés proche de la matrice ou au centre de la couche de carbonate de calcium. Ainsi comme vu précédemment, les autres phases à proximité de la phase étudiée influencent les résultats ce qui explique les grands écart-types

retrouvés ici. Les Figure 154, Figure 155 et Figure 156 montrent les différents emplacements des indenteurs.

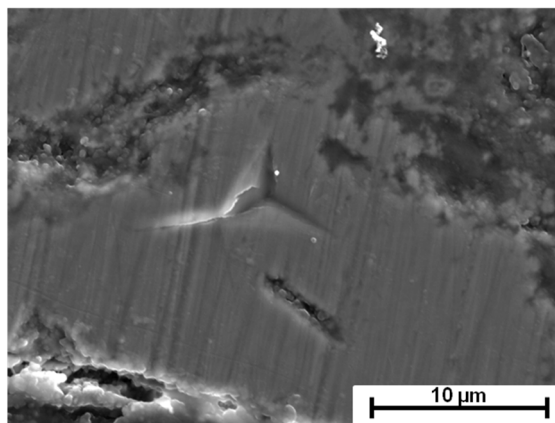


Figure 154. Observation au MEB d'un indenteur dans le carbonate de calcium (C3)

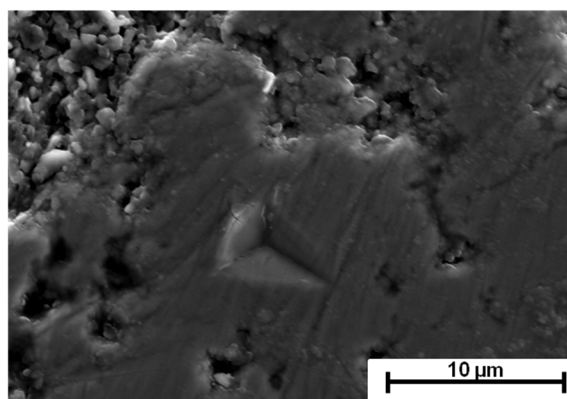


Figure 155. Observation au MEB d'un indenteur dans le carbonate de calcium (C5)

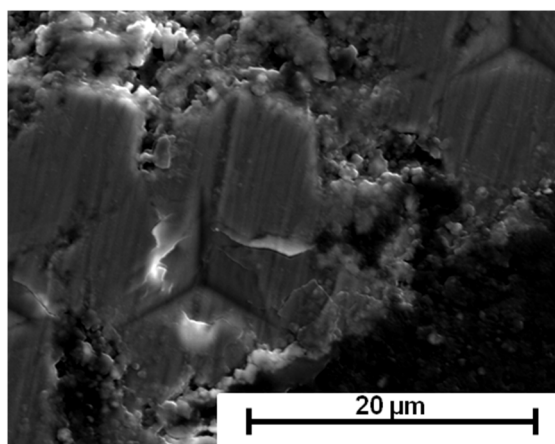


Figure 156. Observation au MEB d'un indenteur dans le carbonate de calcium (C7)

Ensuite, on remarque que les valeurs moyennes obtenues aussi bien en dureté qu'en module sont supérieures aux valeurs des C-S-H de la matrice (supérieures de 1,2 GPa en dureté et 12,3 GPa en module). Ainsi, les produits de cicatrisation semblent avoir des propriétés mécaniques intéressantes dépassant celles des C-S-H d'origine. Cependant, l'observation des indenteurs montrent de nombreuses fissures autour des indenteurs de carbonate de calcium (marques blanches sur les Figure 154, Figure 155 et Figure 156). Ces fissures ne sont pas observées sur les autres phases étudiées : les C-S-H et les

anhydres. Elles témoignent d'un comportement plus fragile du carbonate de calcium comparé aux autres phases. Les points C6 et C7 montrent même un effondrement complet du carbonate de calcium sous l'indenteur (Figure 156).

VI.2.9. Bilan

À travers cette étude, nous avons pu étudier les propriétés mécaniques des produits de cicatrisation à l'échelle microscopique. L'avantage de l'utilisation du MEB- nanoindenteur est la possibilité de réaliser des indents en ciblant parfaitement la phase qui nous intéresse. Il a donc été possible de comparer les valeurs de dureté HIT et de modules des anhydres, des produits d'hydratation initiaux de la matrice et des carbonates de calcium.

Ainsi, les carbonates de calcium (produits de cicatrisation) possèdent des propriétés mécaniques intéressantes. Ces performances indiquent qu'elles présentent de l'intérêt vis-à-vis des gains des propriétés mécaniques après cicatrisation tels qu'ont pu l'observer ([Dhir, 1973]). Cependant, le comportement fragile de la couche de cicatrisation montre qu'une sollicitation pourrait facilement fissurer le carbonate de calcium ce qui aura un impact faible sur les propriétés de transfert des matériaux cicatrisés mais ne donnera pas des améliorations des propriétés mécaniques pérennes pour ces matériaux. En revanche, [Dhir, 1973] et [Argouges, 2011] ont montré qu'un matériau cicatrisé et fissuré de nouveau se recicatrise avec la même cinétique que lors de la première cicatrisation. Il retrouve même des propriétés mécaniques ([Dhir, 1973]) et des propriétés de transferts similaires ([Argouges, 2011]). Donc la présence de fissures dans le carbonate de calcium n'empêchera pas la poursuite de cicatrisation ou de la recicatrisation pour le matériau assurant l'amélioration de ses propriétés de durabilité.

VI.3. Modélisation des produits de cicatrisation

La modélisation de l'auto-cicatrisation est abordée depuis quelques années sous différentes approches par [Ter Heide, 2005], [Huang, 2012] ou encore [Hilloulin, 2013]. Les modélisations employées par ces auteurs ont été décrites dans le chapitre 1. Les modèles employés partent en général d'une description de la géométrie d'une éprouvette ou de la matrice cimentaire et d'étudier la recouvrance des résistances mécaniques ou l'évolution des produits formés après auto-cicatrisation. Ils travaillent en général sur la modélisation de l'auto-cicatrisation par hydratation des particules anhydres excepté pour [Hilloulin, 2014b] qui a commencé à travailler sur la carbonatation.

En lien avec les hypothèses qui avaient été avancées au début du projet de thèse (fissuration au jeune âge et ambiance fortement humide > 99% H.R.), seule la modélisation de l'auto-cicatrisation par formation d'hydrates a été étudiée ici. Les résultats expérimentaux ont cependant montrés qu'ils étaient possibles de former des carbonates de calcium même pour une fissuration au jeune âge et une ambiance très humide si la présence de CO_2 est détectée (chambre humide). L'objectif de cette modélisation n'est pas de comparer les résultats obtenus numériquement à ceux obtenus expérimentalement. L'objectif est de modéliser la matrice cimentaire et l'eau (interstitielle et eau du robinet) en les décrivant chimiquement (pas de modélisation géométrique) et de voir en quels proportions et à quelle vitesse les produits de cicatrisation peuvent se former. L'étude pourra paraître simple comparée à d'autres études menées par d'autres auteurs mais elle est une porte ouverte sur la modélisation de l'auto-cicatrisation par une description chimique où il pourrait être plus facile d'intégrer des changements dans les matériaux cimentaires (incorporation des ajouts et des additions minérales) ou des modifications de la chimie de l'eau voire des conditions ambiantes (possibilité de modéliser le CO_2). Il pourrait alors permettre de déterminer les capacités d'une formulation cimentaire à s'auto-cicatriser ou non. Cependant, la description non géométrique de la matrice ne permettra pas de décrire la cicatrisation par incorporation de capsules ou autres incorporations à la matrice cimentaire.

Pour aborder cette modélisation, le code utilisé sera dans un premier temps expliqué, puis les hypothèses prises seront décrites afin d'expliquer le modèle retenu. Enfin, les résultats seront expliqués.

VI.3.1. Description du code : PHREEQC

VI.3.1.1. *Qu'est ce que PHREEQC ?*

PHREEQC est un code de calcul permettant de simuler des réactions chimiques et des phénomènes de transport. Le programme se base sur l'équilibre chimique des espèces aqueuses en solution qui peuvent réagir avec des minéraux, du gaz, des solutions solides. Il permet également de modéliser des réactions cinétiques et du transport 1D (dispersion, diffusion).

Les calculs de spéciation chimique à l'équilibre sont réalisés à partir des équations de conservation de la masse (utilisation des constantes d'équilibre) pour chaque élément chimique et la conservation des charges électriques. Les équations sont résolues en utilisant l'algorithme de Newton-Raphson ([Tiruta, 2008]). Les équations décrivant les phénomènes de transport sont résolues par un algorithme explicite de différences finies.

VI.3.1.2. Pourquoi utiliser PHREEQC ?

PHREEQC présente l'avantage d'être un « code source ouvert ». Il possède une banque de données définissant notamment les espèces présentes dans les matériaux cimentaires hydratés (portlandite, C-S-H, etc.) et permet de modéliser les phénomènes de transport en plus de la spéciation chimique.

Les limites de ce code peuvent se rencontrer dans la modélisation des phénomènes de transport en 1D. La modélisation de la diffusion nécessite notamment le recours à des zones dites stagnantes. De plus, la résolution des équations de transport au moyen d'un algorithme de différences finies explicite engendre une influence du maillage sur les résultats.

VI.3.1.3. Déroulement du calcul

Pour chaque pas de temps, (la grille de temps est calculée suivant la stabilité numérique et le critère de dispersion), les réactions cinétiques et les réactions d'équilibre sont calculées après les étapes d'advection et de dispersion.

VI.3.2. Hypothèses

Dans le cas des formulations CEMI, CEMI+L et CEMIII/A, conservées dans l'eau en conditions d'auto-cicatrisation, la formation d'hydrates (C-S-H) a été observée entre les deux parois des fissures témoignant de l'hydratation des grains anhydres de la matrice cimentaire. L'objectif de notre modélisation est de partir de ces résultats pour modéliser la formation d'hydrates à l'interface matrice cimentaire – eau du robinet (correspondant aux conditions de conservation des éprouvettes lors des essais). L'idée est donc de modéliser deux milieux différents (matrice cimentaire et eau), de modéliser leurs échanges et les phénomènes de diffusion comme présentés sur la Figure 157. Pour cette modélisation, plusieurs d'hypothèses sont à prendre en compte : choix des réactifs de la matrice, choix de la composition de l'eau, etc.

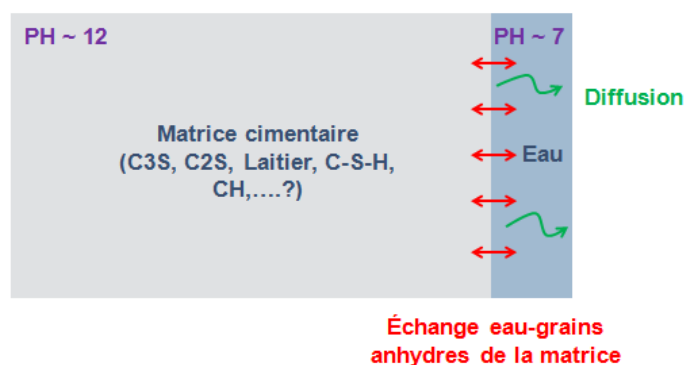


Figure 157. Schématisation du modèle envisagée

VI.3.2.1. Choix des réactifs de la matrice

La matrice cimentaire est un milieu très hétérogène qui est difficile à modéliser dans sa globalité.

VI.3.2.1.1. Le sable

Dans les travaux menés ici, il a été choisi de travailler sur mortier. Les observations au MEB ont montré que la plupart des produits de cicatrisation formés ne se forment pas au niveau des grains de

sable, il semble possible que des produits de cicatrisation peuvent se retrouver en surface d'un grain de sable (développement des hydrates au niveau de la matrice et proche d'un grain ou formation de produits en solution venant se déposer sur un grain). Cependant, le grain de sable ne semble pas participer chimiquement à la formation des nouveaux hydrates aussi, il a été choisi de ne pas les intégrer dans la modélisation de la matrice cimentaire.

VI.3.2.1.2. La matrice cimentaire

➤ Choix des éléments de la matrice

Les études menées en amont par DRX ont montré que les ciments Portland utilisés sont composés principalement de C_3S , C_2S , C_3A , C_4AF et d'autres phases mineures. Ensuite, les mesures réalisées par thermogravimétrie et calorimétrie semi-adiabatique ont montré qu'au jour de la fissuration (à 7 jours), environ 65% de la matrice du CEMI est hydratée et 55% pour les formulations avec laitier (CEMI+L et CEMIII/A). Le complément apporté par l'étude MEB-EDS a permis d'identifier la matrice cimentaire d'origine principalement composée par des C-S-H, des grains anhydres étaient également visibles (identifiés comme des C_3S ou C_2S ou du laitier). Cependant, même si la présence de portlandite n'a pas été observée, il est certain au vu des réactions d'hydratation du C_3S et du C_2S qu'elle est présente dans la matrice, probablement recouverte par les C-S-H.

De plus, les observations des produits de cicatrisation au MEB-EDS ont montré la formation de C-S-H dans la fissure provenant de l'hydratation des C_3S et C_2S restés anhydres dans la fissure.

Ainsi, au vu de l'ensemble de ces résultats, la matrice cimentaire du ciment Portland a été décrite dans le modèle par les éléments suivants :

- C_3S ;
- C_2S ;
- C-S-H (produits d'hydratation du C_3S et C_2S) ;
- CH.

Cette modélisation simple permet de décrire le phénomène d'auto-cicatrisation observé expérimentalement. Si des produits d'auto-cicatrisation (AFt, AFm) peuvent s'être formés par hydratation des C_3A et C_4AF , ils n'ont pas été visibles au MEB-EDS. Enfin, il serait intéressant d'ajouter à cette description le laitier de haut-fourneau, cependant, la modélisation de ce matériau est déjà très complexe lié aux grandes variations chimiques pouvant être trouvées entre deux laitiers. De nombreux auteurs se sont penchés sur la modélisation de l'hydratation du laitier et ont proposés des modèles différents ([Chen, 1997], [VanRompae, 2006], [Kolani, 2013]). [Chen, 1997] propose notamment un modèle intéressant. Cependant, seule la modélisation du ciment Portland sera étudiée à ce stade sur PHREEQC.

➤ Quantification des éléments

Afin de quantifier les éléments composant matrice, un programme Matlab a été développé.

Dans un premier temps, le volume de mortier a été choisi par rapport au volume des éprouvettes étudiées dans l'étude menée par tomographie à rayons X. Par symétrie, seul un quart de l'éprouvette peut être simulé. Ensuite les études préliminaires sous PHREEQC ont montré que pour un tel volume le

temps de calcul était trop long. Ainsi afin de le réduire, seule la profondeur de l'échantillon où les échanges ioniques avec l'eau par diffusion se produisent a été retenue ($10^{-12} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$). Il est ainsi considéré qu'au-delà de 250 μm , les éléments composants le mortier ne contribuent pas à fournir des réactifs pour l'auto-cicatrisation. Au final, le volume utilisé est de 1.10^{-7} m^3 .

À partir des valeurs de E/L et des masses volumiques de l'eau et du ciment, les masses et volumes d'eau et de ciment ont été calculés. La fiche cimentier du CEMI révèle des pourcentages de 62% de C_3S et 12% de C_2S . La modélisation n'utilisant que ces deux éléments leurs pourcentages sont respectivement ramenés à 84% et 16% pour atteindre un global de 100%. Ces informations permettent de quantifier les masses et les quantifiés de matière des C_3S et C_2S au jour 0.

L'écriture des équations d'hydratation du C_3S et C_2S ([Odler, 2004]) et l'utilisation de tableau d'avancement (Tableau 42 et Tableau 43) permettent alors de décrire le problème après 7 jours d'hydratation (atteinte d'un degré d'hydratation de 0,65).

Tableau 42. Tableau d'avancement pour l'hydratation du C_3S

Temps	$3\text{CaO}.\text{SiO}_2$	+	$3,98\text{H}_2\text{O}$	→	$1,6\text{CaO}.\text{SiO}_2.2,58\text{H}_2\text{O}$	+	$1,4\text{Ca}(\text{OH})_2$
Jour 0	$n\text{C}_3\text{S}_{0j}$		$n\text{H}_2\text{O}_{0j}$		0		0
Jour X	$n\text{C}_3\text{S}_{0j}*(1-X)$		$n\text{H}_2\text{O}_{0j}*(1-X)$		$X* n\text{C}_3\text{S}_{0j}$		$1,4*X* n\text{C}_3\text{S}_{0j}$
Jour 7	$n\text{C}_3\text{S}_{0j}*(1-0,65)$		$n\text{H}_2\text{O}_{0j}*(1-0,65)$		$0,65* n\text{C}_3\text{S}_{0j}$		$0,91* n\text{C}_3\text{S}_{0j}$

Tableau 43. Tableau d'avancement pour l'hydratation du C_2S

Temps	$2\text{CaO}.\text{SiO}_2$	+	$2,98\text{H}_2\text{O}$	→	$1,6\text{CaO}.\text{SiO}_2.2,58\text{H}_2\text{O}$	+	$0,4\text{Ca}(\text{OH})_2$
Jour 0	$n\text{C}_2\text{S}_{0j}$		$n\text{H}_2\text{O}_{0j}$		0		0
Jour X	$n\text{C}_2\text{S}_{0j}*(1-X)$		$n\text{H}_2\text{O}_{0j}*(1-X)$		$X* n\text{C}_2\text{S}_{0j}$		$0,4*X* n\text{C}_2\text{S}_{0j}$
Jour 7	$n\text{C}_2\text{S}_{0j}*(1-0,65)$		$n\text{H}_2\text{O}_{0j}*(1-0,65)$		$0,65* n\text{C}_2\text{S}_{0j}$		$0,26* n\text{C}_2\text{S}_{0j}$

Les résultats obtenus sont décrits dans le Tableau 44 :

Tableau 44. Quantification des éléments de la matrice

Éléments	Quantité [mmol]
C_3S	0,079
C_2S	0,020
C-S-H	0,20
CH	0,67

➤ Description de l'eau interstitielle

PHREEQC considère les éléments solides dans une solution aqueuse. Ainsi dans le modèle, les éléments C_3S , C_2S , C-S-H et CH quantifiés précédemment sont considérés incorporés dans une masse d'eau ($3,058.10^{-5} \text{ kg}$) dont la quantité a été déterminé de la même manière que précédemment. Afin de s'approcher des conditions réelles de l'eau présente à l'intérieur d'une matrice cimentaire, cette eau est modélisée comme de l'eau interstitielle.

Le pH est pris égal à 12 (pH proche du pH d'une matrice cimentaire). Elle est composée par du Na⁺ associé à du NaOH dans une proportion de 100 mmol.l⁻¹ ([Guillon, 2004], [Huet, 2005]). La température est prise à 23°C.

VI.3.2.2. Composition de l'eau du robinet

Pour modéliser l'eau du robinet, une première étude a été menée en utilisant une analyse d'eau de la ville de Paris réalisée pour l'Agence Régionale de Santé Ile de France en octobre 2014. La composition est décrite dans le Tableau 45:

Tableau 45. Analyse de l'eau de Paris

Éléments	Quantité [mg.L ⁻¹]
Ca	90
K	2,0
Na	8
S	30
Cl	20
N	20
HCO3-	200
Si	10

Ensuite, une seconde étude a ensuite été réalisée à partir d'une analyse de l'eau publiée par le SService Public De l'Eau (SERDIF) concernant la communauté d'agglomération du Val de Bièvre dont Cachan fait partie. Les résultats présentés et utilisés pour PHREEQC sont explicités dans le Tableau 46.

Tableau 46. Analyse de l'eau du Val de Bièvre

Éléments	Quantité [mg.L ⁻¹]
Ca	97,5
K	2,2
Na	9,1
S	19,1
Cl	19,4
N	17,4
HCO3-	264
Si	10

Pour ces deux études, la température de l'eau a été prise à 23°C, le pH à 7,5 en accord avec les analyses d'eau présentées en amont. Les mesures de pH de l'eau du robinet réalisées au cours de la thèse s'accordent avec cette valeur ($7,51 \pm 0,52$).

La quantité d'eau correspond à la quantité d'eau disponible dans la fissure : $1,5 \cdot 10^{-6}$ kg.

VI.3.3. Modèle retenu

Afin de définir les deux milieux différents sous PHREEQC (matrice et eau dans la fissure), deux solutions sont modélisées pour décrire chacune d'entre elles :

- 1) La première correspond à l'eau du robinet dont sa composition a été décrite précédemment ;
- 2) L'eau interstitielle composée par l'eau et par les éléments C_3S , C_2S , C-S-H et CH.

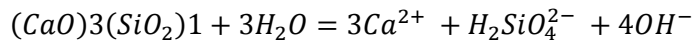
Lors des calculs, PHREEQC résout en deux étapes : l'équilibre chimique est d'abord vérifiée et ajustée ; puis les calculs de transport sont effectués. Pour cela, il est nécessaire de définir les équations chimiques en jeu ainsi que les paramètres d'échanges et de transport entre les solutions.

VI.3.3.1. *Équations chimiques*

Dans sa base de données, PHREEQC dispose des équations chimiques et des paramètres associés (constante d'équilibre, dépendance à la température, etc.). Ces équations sont nécessaires par la suite pour les calculs d'équilibre chimique, de transport, etc. Pour les éléments qui ne sont pas définis dans la base de données, il a été nécessaire de définir ces équations.

Les équations utilisées pour le C_3S , C_2S , C-S-H et CH sont définies ci-après. Elles sont issues de la base de données Thermodynam, de [Guillon, 2004] et des travaux de Lothenbach ([Lothenbach, 2006], [Lothenbach, 2007]).

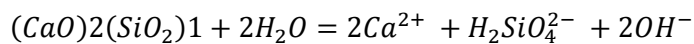
- C_3S



Log K : 0,0

Delta h : - 146,64 kJ.mol⁻¹

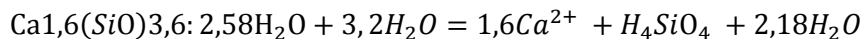
- C_2S



Log K : 0,0

Delta h : - 52,56 kJ.mol⁻¹

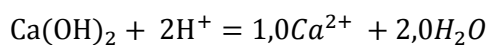
- C-S-H



Log K : 23,002

Delta h : - 133,31 kJ.mol⁻¹

- CH



Log K : 22,81

Delta h : - 130,11 kJ.mol⁻¹

VI.3.3.2. Transport et échanges entre les solutions.

Pour traduire les phénomènes de transport dans ce modèle, deux paramètres sont à définir :

- Le transport ayant lieu dans la solution correspondant à l'eau dans la fissure ;
- Le transport entre les deux solutions matrice cimentaire – eau dans la fissure.

Le premier se définit facilement à partir du coefficient de diffusion D dans l'eau : $2.10^{-9} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ ([Ponsin, 2011]).

Pour définir un second coefficient de diffusion sous PHREEQC, nous avons défini une interface où une cellule dite immobile (« stagnant cell » correspondant à l'eau dans la fissure) et une cellule dite mobile (associée à la solution interstitielle) échangent au moyen de la fonction MIX. Cette fonction permet de définir des coefficients de pondération d'échanges entre les deux cellules. Par exemple pour des cellules 1 et 2 (Figure 158), les quantités sont au pas de temps 0 $m_{1,0}$ et $m_{2,0}$. On définit que la cellule 1 échange avec la cellule 2 avec des coefficients de pondération respectifs de X et Y . les quantités sont au pas de temps suivant 1 : $m_{1,1} = X*m_{1,0} + Y*m_{2,0}$.

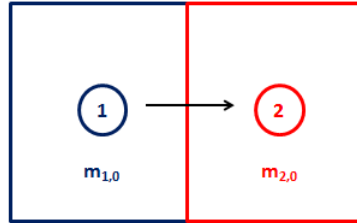


Figure 158. Définition des milieux 1 et 2 pour explication de la fonction MIX

Pour quantifier les coefficients de pondération définissant cet échange, nous sommes appuyés sur les travaux menés par [Ponsin, 2011]. Ce dernier a utilisé cette méthode pour modéliser des alvéoles en béton contenant des déchets radioactifs. Ces colis sont enfouis. L'objectif de la modélisation était notamment de simuler les transports réactifs entre le béton, le sol et notamment l'eau contenue dans le sol.

Il est considéré que les deux milieux, milieu 1 : eau dans la fissure et milieu 2 : mortier de largeur respective dx_1 et dx_2 sont séparées par un troisième milieu Ω_i de largeur infiniment petite (Figure 159). Les concentrations des différents milieux sont c_1 , c_2 et c_i , les coefficients de diffusion dans les deux premiers milieux sont D_1 ($2.10^{-9} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$) et D_2 ($2.10^{-12} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$).

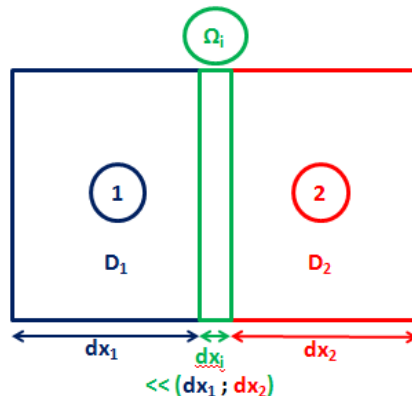


Figure 159. Schéma décrivant les milieux 1, 2 et l'interface Ω_i

À partir des équations de la conservation de la quantité de matière, de la définition de la quantité de matière et de l'équation de la diffusion, il est possible de définir la concentration c_i en fonction des paramètres des milieux 1 et 2.

Ensuite, en écrivant les équations de conservation de la matière à l'interface des milieux 1 et i puis i et 2, il est possible de définir les quantités de matières des milieux 1 et 2 $Q_{1,t+dt}$ et $Q_{2,t+dt}$ à l'instant $t+dt$ en fonction des $Q_{1,t}$ et $Q_{2,t}$ à l'instant t . On retrouve ainsi une équation avec des coefficients de pondération qui seront alors utilisés pour la fonction MIX.

Les calculs donnent ainsi pour la quantité de matière dans la fissure (milieu 1) :

$$Q_{1,t+dt} = mix_{1,1} * Q_1 + mix_{1,2} * Q_2$$

$$mix_{1,1} = 1 - \frac{2 * D_1 * dt}{dx_1^2} + \frac{2 * D_1^2 * dx_2 * dt}{dx_1^2 * (D_2 * dx_1 + D_1 * dx_2)}$$

$$mix_{1,2} = \frac{2 * D_2 * D_1 * dt}{dx_2 * (D_2 * dx_1 + D_1 * dx_2)}$$

Afin d'avoir une bonne convergence lors des calculs, le pas de temps de calcul doit respecter le critère de Von Neumann qui contrôle la relation entre les paramètres d'espace et de temps. Il définit le pas de temps maximal à définir dans l'étude.

$$dt < \min_i \left(\frac{dx_i^2}{3 * D_i} \right)$$

Où dt est le pas de temps, dx_i est la largeur de la cellule du milieu (1 ou 2) et D_i le coefficient de diffusion.

Au vue des ordres de grandeurs utilisées ici dx_i ($\sim 10^{-6}$ m), D_i (entre 10^{-9} m².s⁻¹ et 10^{-12} m².s⁻¹), le dt maximal aura un ordre de grandeur de 10^{-3} s. Pour une étude prévue jusqu'à 28 jours, cela entraîne $2,6.10^8$ pas de temps à calculer (soit 15 jours de temps de calcul). Aussi pour ne pas accroître le temps du calcul, le dt utilisé correspondra au dt défini par le critère de Neumann.

VI.3.3.3. Impact du maillage

Comme expliqué précédemment, les équations de transport sont résolues par un algorithme de différences finies explicite. L'inconvénient de cette méthode est que le maillage a un impact sur les résultats. Ainsi, avant de passer à la résolution du problème d'auto-cicatrisation, une étude est menée sur le nombre de cellules à définir dans le problème.

La formation des produits n'ayant lieu que dans la fissure et démarrante à l'interface dans les deux milieux, seul le milieu de la fissure sera maillé avec plusieurs cellules. Le mortier est considéré comme une cellule approvisionnant les réactifs servant à former des produits de cicatrisation dans le milieu de la fissure. Au total, cinq maillages différents ont été testés avec 2, 4, 6, 10 et 12 cellules composant la fissure. La dénomination utilisée indique pour mlf4, une cellule pour le mortier et deux cellules pour la fissure. Les résultats obtenus montrent la formation d'hydrates dans les cellules composant la fissure remplie d'eau du robinet. La Figure 160 montre pour les différents maillages, l'évolution des quantités de moles des C-S-H dans ces cellules pendant 3 jours. Les résultats montrent que plus le nombre de

cellules augmentent plus l'écart entre les résultats diminuent. Pour l'évolution des C-S-H, la quantité molaire est autour de $4,5 \cdot 10^{-14}$ moles pour 2 cellules alors qu'elle avoisine $2,0 \cdot 10^{-14}$ moles pour 4, puis $1,5 \cdot 10^{-14}$ moles pour 6, et $1,0 \cdot 10^{-14}$ moles pour 10 et 12 cellules.

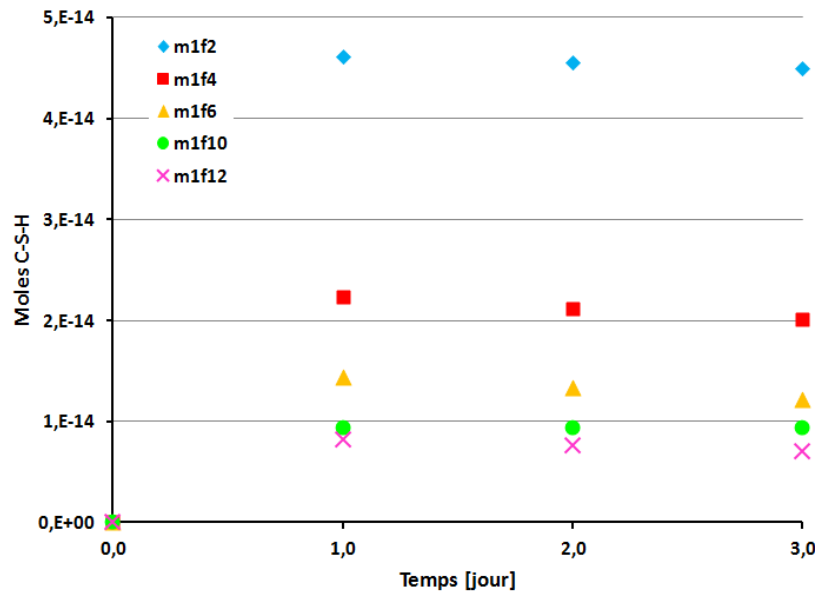


Figure 160. Évolution dans le temps de la quantité molaire de C-S-H pour 2, 4, 6, 10 et 12 cellules dans la fissure

Pour conclure, le nombre de cellules modélisé sera pris égal à 10 car les valeurs obtenues pour 10 et 12 cellules sont très proches. En revanche, choisir 10 cellules au lieu de 12 permet de réduire le temps de calcul, en effet, en lien avec le critère de Von Neumann, une augmentation de la taille de la cellule dx_i permet d'augmenter le pas de temps.

Au final, le modèle utilisé peut se résumer par la Figure 161 à l'instant initial et comme la Figure 162 à l'instant t. Il est indiqué qu'initialement les cellules modélisant la fissure et donc l'eau contenue dedans sont composées uniquement par de l'eau du robinet, après le premier pas de temps, elles sont composées par l'eau du robinet et les produits qui se sont formés (C-S-H, CH).

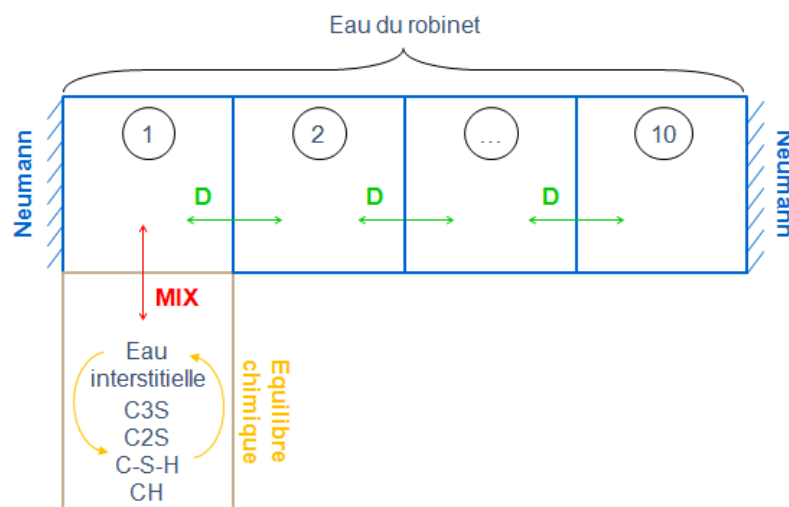


Figure 161. Schématisation du modèle retenu à l'instant initial

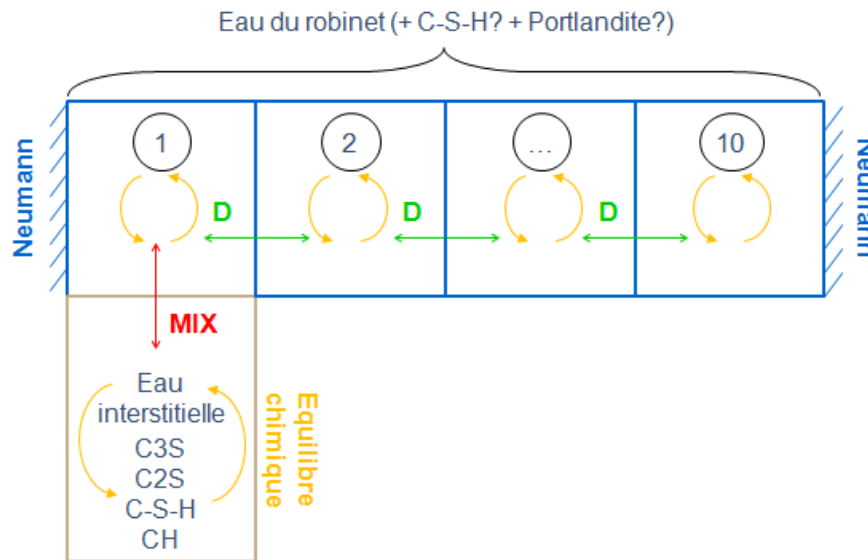


Figure 162. Schématisation du modèle retenu à l'instant t

VI.3.4. Résultats de la modélisation

Pour commencer, avant de démarrer les calculs, PHREEQC vérifie l'état d'équilibre du modèle d'entrée. Si celui-ci ne le vérifie pas, le système est mis à l'équilibre pour démarrer ensuite les calculs. Dans notre cas, ce premier calcul entraîne la dissolution complète des réactifs dans le mortier (C_3S et C_2S) qui ont formés des produits ($C-S-H$ et CH) dans le mortier.

Ensuite, pour la modélisation avec l'eau de Paris, dès le premier pas de temps, des $C-S-H$ et des CH sont formés dans la première cellule de la partie fissure (cellule en contact avec le mortier). Dans les autres cellules, seuls des $C-S-H$ se sont formés. Au pas de temps suivants, des CH se forment également dans la deuxième cellule. Les résultats des quantités molaires des $C-S-H$, des CH et de leur somme formés dans la partie fissure en fonction du temps sont présentés dans les Figure 163, Figure 164 et Figure 165.

Dès le premier jour, $9,4 \cdot 10^{-15}$ moles de $C-S-H$ se forment dans l'ensemble de la fissure. Cette valeur reste ensuite constante pendant tout le reste de la simulation. La quantité molaire de CH évolue différemment, sa formation est constante dans le temps et seuls des produits se forment dans la première cellule en contact avec le mortier et dans la seconde cellule. Les proportions formées sont très différentes des $C-S-H$, à 28 jours, $1,7 \cdot 10^{-10}$ moles de CH ont été formées. Ces différences d'ordre de grandeur justifient que la somme des quantités molaires de $C-S-H$ et des CH présentée en Figure 165 est une allure similaire à l'évolution de la portlandite. Cette augmentation linéaire des produits de cicatrisation ne traduit pas le comportement observé expérimentalement. En particulier, le phénomène de double cinétique où une quantité importante de produits se forment initialement puis un ralentissement de la formation. Cette réduction de cinétique est liée à la mise en place de phénomène diffusif pour poursuivre l'hydratation des grains anhydres de la matrice situés derrière la première couche de produits de cicatrisation formés.

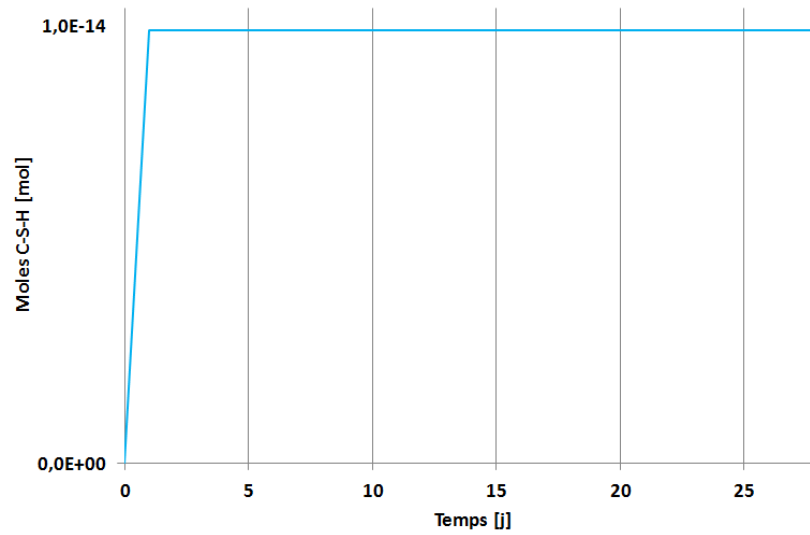


Figure 163. Évolution de la quantité molaire de C-S-H formés dans la fissure

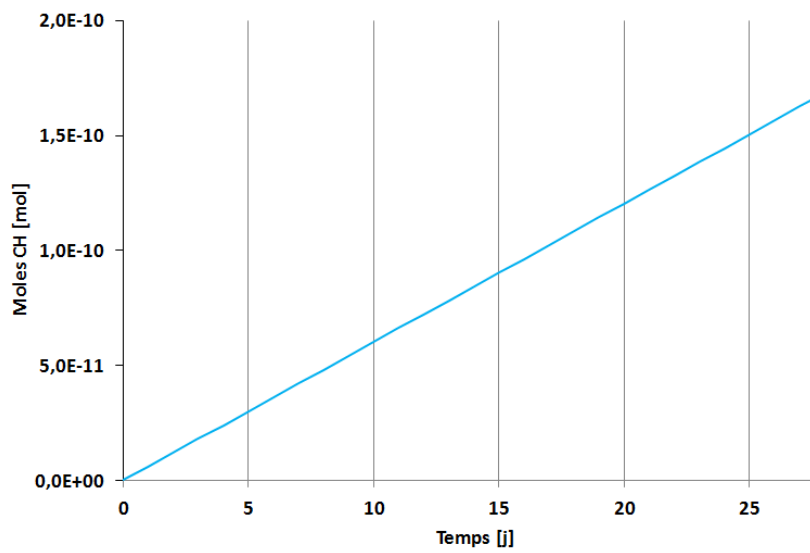


Figure 164. Évolution de la quantité molaire de C-S-H formés dans la fissure

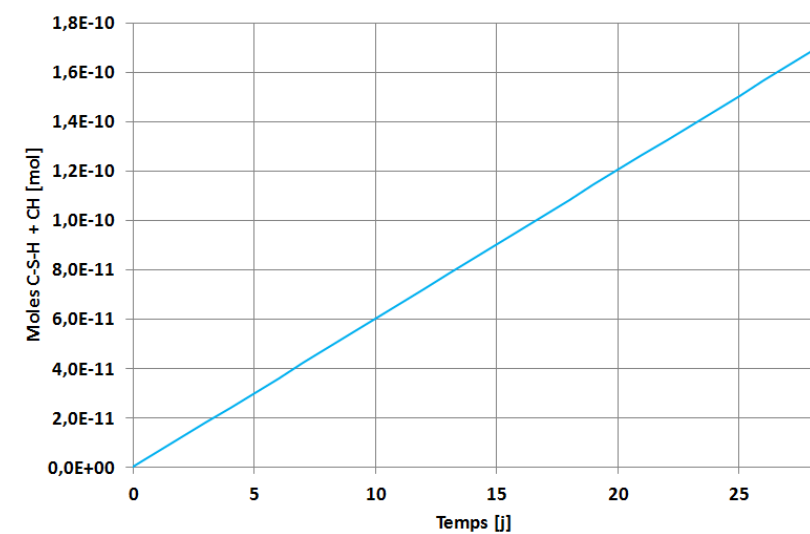


Figure 165. Évolution de la quantité molaire de C-S-H et CH formés dans la fissure

Enfin, la Figure 166 présente pour le 28^{ème} jour, la somme des quantités molaires de C-S-H et de CH en fonction de la position dans l'échantillon. Il n'est pas surprenant de constater une grande différence de produits entre la partie mortier ($\sim 2,6 \cdot 10^{-8}$ moles) et la partie fissure ($\sim 1,7 \cdot 10^{-10}$ moles). Dans la partie fissure, il est intéressant de constater une différence de quantités molaires entre la première, la deuxième et les autres cellules. Les cellules les plus proches du mortier (et donc des réactifs) présentent d'avantage de produits formés. Seules les deux premières cellules possèdent de la portlandite et la quantité molaire des C-S-H décroît lorsque l'on va de la cellule en contact du mortier jusqu'à la cellule la plus éloignée. Les valeurs sont fournies dans le Tableau 47.

Pour évaluer la part de fissure comblée par les produits formés, les quantités volumiques des produits ont été calculées à partir des quantités molaires en sachant que le volume molaire des C-S-H est de $78 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ([Lothenbach, 2008]) et $33 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ pour le CH ([Morandeau, 2014]). Ces calculs révèlent qu'à 28 jours $5,6 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3$ de produits se sont formés dans une fissure de $0,15 \text{ cm}^3$ soit un très faible pourcentage de fissure colmatée. Ces valeurs semblent donc faibles comparées à ce qui a été observé expérimentalement. Précisons cependant qu'il est difficile de pouvoir comparer ce volume de produits calculé ainsi aux valeurs expérimentales car l'arrangement des produits dans la fissure est plus complexe que de considérer que chaque mole de produits occupe tel espace.

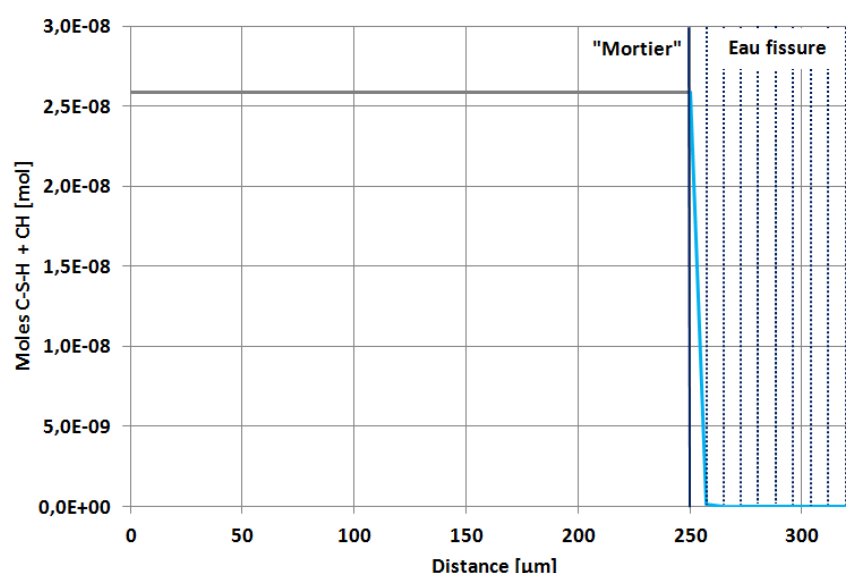


Figure 166. Évolution de la quantité molaire de C-S-H + CH en fonction de la profondeur dans l'échantillon

Tableau 47. Somme des quantités molaires par cellules composant la fissure au jour 28

	Cellule	C-S-H + CH [mol]
Proche mortier	1	$1,7 \cdot 10^{-10}$
	2	$4,1 \cdot 10^{-16}$
	3	$3,2 \cdot 10^{-16}$
	4	$2,4 \cdot 10^{-16}$
	5	$1,7 \cdot 10^{-16}$
	6	$1,1 \cdot 10^{-16}$
	7	$6,6 \cdot 10^{-17}$
	8	$3,3 \cdot 10^{-17}$
	9	$1,1 \cdot 10^{-17}$
Milieu fissure	10	$3,7 \cdot 10^{-19}$

Pour regarder l'influence de la composition chimique de l'eau, une deuxième simulation a été réalisée à partir de l'analyse d'eau du Val de Bièvre. Les deux compositions de l'eau étant proches, les différences entre les deux résultats sont proches. Les résultats sont notamment similaires pour les quantités molaires de portlandite. En revanche, une petite différence est notée pour la quantité molaire des C-S-H dans la fissure, les résultats sont présentés sur la Tableau 47. Ainsi, dès le premier jour, $9,4 \cdot 10^{-15}$ moles de C-S-H se sont formés pour de l'eau du robinet de Paris contre $9,3 \cdot 10^{-15}$ moles pour l'eau du robinet du Val de Bièvre. Les quantités initiales lors de la mise en équilibre du système par PHREEQC sont identiques. Ainsi, ce changement de composition de l'eau réduit légèrement la formation des C-S-H dans la fissure bien qu'une quantité plus importante de calcium était observée dans l'eau du Val de Bièvre. Il est possible que la variation de cette composition ait entraîné la formation d'autres espèces. Une analyse plus approfondie des autres espèces présentes dans l'eau permettrait probablement de répondre à ces observations.

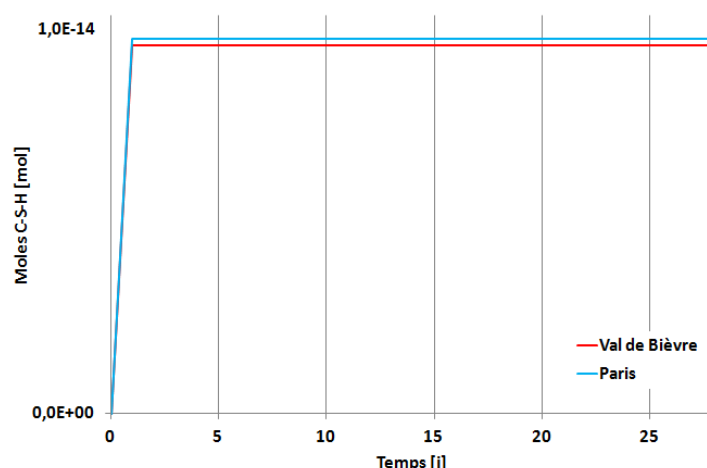


Figure 167. Évolution de la quantité molaire de C-S-H formés dans la fissure pour la composition de l'eau du robinet du Val de Bièvre et de Paris

VI.3.5. Bilan

L'objectif de cette modélisation était de pouvoir tester si le code de calcul PHREEQC pouvait être un outil intéressant pour modéliser l'auto-cicatrisation. L'intérêt d'utiliser un code de calcul de géochimie est qu'il permet de représenter la matrice cimentaire et l'eau du robinet disponible dans la fissure par les éléments chimiques qui les composent. Il est alors possible de pouvoir modéliser plus facilement un changement dans la matrice ou dans l'eau et d'observer les conséquences sur les produits formés. Les autres avantages de PHREEQC sont qu'il permet de modéliser des phénomènes de transport en plus des réactions chimiques et que ce code est en « source ouverte ».

Cette étude, bien que limitée sur la modélisation (complexité des éléments composants la matrice cimentaire, choix des paramètres de transport) a permis de montrer qu'il est possible de modéliser l'auto-cicatrisation des matériaux cimentaires avec PHREEQC. Il est ainsi possible d'observer la formation d'hydrates (C-S-H et CH) dans la fissure (immergée dans l'eau) et de suivre son évolution (augmentation) dans le temps. Il est cependant rappelé que l'objectif n'était pas de comparer quantitativement ces valeurs numériques et valeurs obtenues expérimentalement.

Une comparaison qualitative de ces résultats permet de constater que comme ce qu'il a été observé par MEB-EDS, des C-S-H se forment dans la fissure. Ces hydrates se sont formés dans l'ensemble de la fissure modélisée (10 cellules) et que seuls ces produits ont été observés par imagerie. La portlandite formée sous PHREEQC n'est constaté que dans les deux premières cellules situées à proximité du mortier. Il est très probable qu'expérimentalement de la portlandite se soit formée dans la fissure par hydratation des C_3S et C_2S au niveau des parois de la fissure. [Huang, 2012] constate d'ailleurs la formation de portlandite comme produits de cicatrisation. Mais cette portlandite a pu être recouverte par les C-S-H également produits de cicatrisation d'où la non-possibilité de les voir sous MEB-EDS. La portlandite est d'ailleurs souvent difficile à observer dans les matrices cimentaires car elle est souvent dissimulée par les C-S-H.

VI.4. Bilan

À travers l'utilisation de différentes techniques expérimentales, il a été possible d'identifier les produits de cicatrisation mais également de caractériser certaines de leurs propriétés telles que leurs propriétés de durabilité et leurs propriétés mécaniques. Ces dernières mesurées à partir d'essais MEB avec nano-indenteur n'avaient encore jamais été réalisées. Cette technique présente l'avantage de pouvoir cibler les phases indentées et de récupérer leurs valeurs de dureté et de modules d'Young. Il n'est donc pas nécessaire de créer une cartographie d'indents à exploiter par une analyse statistique pour reformer les couples indents-phases. Elle a permis de montrer que les carbonates de calcium (produits d'hydratation) possèdent de bonnes propriétés mécaniques (échelle microscopique) qui pourraient donc justifier la recouvrance des propriétés mécaniques à la macroscopique observée par certains auteurs ([Dhir, 1973]). Cependant ces produits semblent avoir un comportement fragile. Les essais n'ayant pu être menés que sur un échantillon (GU+L - 50 μm), il serait intéressant de poursuivre l'étude sur d'autres formulations et surtout sur d'autres produits de cicatrisation (C-S-H).

L'analyse MEB-EDS ayant servi à analyser les produits de cicatrisation a permis de montrer l'importance des conditions de stockage sur le type de produits de cicatrisation formés. S'il était supposé que les matériaux fissurés à 7 jours allaient former des hydrates dus à leur grande part d'anhydres dans la matrice, il a été constaté que les échantillons GU et GU+L fissurés à 7 jours avaient formé des carbonates calcium. Ces résultats s'expliquent par les différences de stockage entre les éprouvettes conservées sous eau (formation d'hydrates) et celles conservées dans une ambiance eau-CO₂ (formation de carbonates de calcium). Cependant, un degré d'hydratation avancé à 7 jours pour ces formulations pourraient également justifier la formation de carbonates de calcium plutôt que d'hydrates. De plus, les études menées dans le chapitre 5 ont montré que la formulation CEMI+L présentait un potentiel d'auto-cicatrisation plus intéressant à un degré d'hydratation plus faible comparé aux autres formulations au jour de la fissuration. Ainsi pour donner réponses à ces différentes hypothèses, une étude expérimentale a été menée afin de déterminer l'évolution des degrés d'hydratation des cinq formulations. Elle permettra également de comprendre la différence de résultats entre les essais de tomographie à rayons X et la diffusion aux chlorures vis-à-vis du potentiel d'auto-cicatrisation du CEMIII/A. Cette étude fait l'objet de la partie suivante.

Enfin, la modélisation du phénomène d'auto-cicatrisation par hydratation des grains anhydres de la matrice a permis de montrer qu'il est possible d'observer la formation de C-S-H et de portlandite. Il serait intéressant de compléter cette étude par l'ajout de laitier dans la matrice mais également qu'un ajustement des paramètres *mix* permettra de mieux décrire les cinétiques du phénomène.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Ces trois années de thèse réalisées entre le LMT de Cachan et le laboratoire de l'Université de Sherbrooke avaient pour objectifs de comprendre l'impact du laitier de haut-fourneau sur les propriétés physiques et sur la cinétique du phénomène d'auto-cicatrisation d'éprouvettes fissurées au jeune âge. Pour cela, plusieurs techniques expérimentales ont été utilisées et corrélées afin d'étudier le potentiel d'auto-cicatrisation de formulations avec et sans laitier de haut-fourneau et les propriétés physico-chimiques des produits de cicatrisation formés.

Les études expérimentales menées pour quantifier le phénomène d'auto-cicatrisation ont montré que le laitier de haut-fourneau peut présenter un potentiel d'auto-cicatrisation intéressant pouvant égaler et dépasser celui des formulations de référence. Le bon potentiel de cicatrisation (auto-cicatrisation par poursuite de l'hydratation) est à corrélérer directement au potentiel d'hydratation d'une formulation. Ainsi, une formulation qui possède une forte augmentation de son degré d'hydratation (après la date supposée de la fissuration), sera capable de former une quantité intéressante de produits de cicatrisation dans la fissure si les conditions ambiantes sont propices à l'auto-cicatrisation. Nous avons pu voir que le bon potentiel d'hydratation d'une formulation ne dépend pas seulement de sa finesse et de sa granulométrie, la composition chimique des matériaux anhydres et notamment le rapport C/S jouent des rôles importants. La comparaison des trois formulations possédant du laitier de haut-fourneau (CEMI+L, GU+L et CEMIII/A) a montré qu'elles ne présentaient pas toutes les mêmes potentiels d'hydratation et de cicatrisation. Ainsi, le laitier de haut-fourneau ayant présenté une part amorphe, un degré d'hydraulicité et un rapport C/S plus élevés possède une meilleure capacité à s'hydrater et donc à s'auto-cicatriser après fissuration du matériau.

Cependant, nous avons pu voir qu'une formulation ne possédant pas forcément ces caractéristiques (intéressantes vis-à-vis de l'auto-cicatrisation par poursuite de l'hydratation) peut présenter un bon potentiel d'auto-cicatrisation par carbonatation. Dans ce cas, la formation de carbonate de calcium dans la fissure dépend principalement des conditions environnantes (présence de CO₂ et d'eau). La formation de carbonate de calcium dépendra alors de la présence ou non dans portlandite dans la formulation. Les formulations au laitier de haut-fourneau possédant une quantité suffisante de portlandite pour former ces produits de cicatrisation ont montré des potentiels d'auto-cicatrisation similaires à la formulation de référence. Dans le cas d'une auto-cicatrisation par carbonatation, il a été remarqué que l'âge de la fissuration n'a pas d'impact sur les potentiels d'auto-cicatrisation. De plus dans ce cas, seuls des carbonates de calcium ont été observés dans la fissure comparés à des hydrates (C-S-H) dans le cas des éprouvettes ayant cicatrisées par poursuite de l'hydratation. Il témoigne ainsi de l'importance des conditions de stockage lors de la conservation en conditions d'auto-cicatrisation sur les produits formés dans la fissure.

Pour l'ensemble des essais réalisés pour quantifier l'auto-cicatrisation, il a été montré que l'auto-cicatrisation permet d'améliorer les propriétés de transfert des matériaux cimentaires. La cinétique de l'auto-cicatrisation présente une double pente avec une formation importante dans un premier temps puis une pente moins importante ensuite. Le point de changement de pente dépend des échéances étudiées pour chaque méthode expérimentale (à l'échelle des jours pour les essais de migration aux chlorures, à l'échelle de la semaine pour l'étude par tomographie, à l'échelle mensuelle pour le suivi par

perméabilité à l'air). Les différentes méthodes utilisées ont également montré un impact limité de la taille de la fissure initiale sur le phénomène d'auto-cicatrisation. Ces deux résultats (double cinétique et faible impact de la fissure) s'accordent avec plusieurs auteurs notamment [Hearn, 1998] et [Ducasse-Lapeyrusse, 2014].

Enfin, l'utilisation de techniques peu ou pas utilisées jusqu'à présent pour étudier l'auto-cicatrisation ont permis d'apporter de nouvelles connaissances sur le phénomène. L'utilisation de la tomographie à rayons X, a montré son efficacité pour quantifier l'auto-cicatrisation. Elle a également permis de montrer que l'auto-cicatrisation n'agit pas qu'en surface. En effet, dans le cas d'une auto-cicatrisation par poursuite d'hydratation, les éprouvettes immergées sous eau présentent la formation de produits de cicatrisation sur toute la profondeur de la fissure. Enfin, l'utilisation du MEB avec nano-indenteur a permis d'obtenir des informations sur les propriétés mécaniques des produits de cicatrisation (carbonate de calcium). Cette étude n'avait encore jamais été réalisée et a permis de montrer que les carbonates de calcium présentent des propriétés mécaniques à l'échelle microscopique (dureté et module d'Young) intéressantes qui pourraient expliquer les regains mécaniques observés à l'échelle macroscopique.

Si les travaux menés pendant la thèse ont permis de mieux comprendre l'impact du laitier de haut-fourneau et les mécanismes d'action de l'auto-cicatrisation, de nombreuses questions ont été soulevées et trouveront réponses dans les années à venir :

Tout d'abord, l'approfondissement de l'étude menée sur le nouvel essai pour fissurer les éprouvettes par retrait gêné permettrait d'étudier des fissures possédant une géométrie proches de celles observées in-situ. Il s'agirait alors d'un des premiers essais étudiant des fissures réelles et non des fissures contrôlées pouvant s'éloigner des conditions réelles de fissuration.

Nous avons pu voir que les conditions de conservation lors de l'auto-cicatrisation ont un impact important sur les produits de cicatrisation formés. Une analyse chimique précise de cette eau permettrait d'apporter davantage d'explications sur ces produits. Des analyses chimiques ont été réalisées dans le cadre de la thèse notamment pour comparer la chimie des eaux de conservation en France et au Canada. Cependant, elles n'ont pas permis d'obtenir suffisamment d'informations pour conclure quant à l'impact réelle de cette chimie sur les produits formés. Il serait notamment intéressant que cette analyse fournisse les teneurs en CO_2 dissous dans l'eau.

Concernant les essais au MEB avec nano-indentation, un seul échantillon a pu être étudié dans le cadre du projet. Il serait évidemment intéressant d'étendre cette étude à l'ensemble des échantillons testés afin de comparer les propriétés mécaniques des produits de cicatrisation suivant leur type (hydrates ou carbonates de calcium), suivant la formulation (avec ou sans laitier), suivant l'âge de la fissuration (jeune âge ou long terme). Ces résultats obtenus à l'échelle microscopique pourraient être corrélés à étude menée à l'échelle macroscopique pour les mêmes formulations, les mêmes âges de fissuration et les mêmes conditions de conservations.

Enfin, une modélisation numérique de l'auto-cicatrisation a été proposée dans ce projet au moyen du code de calcul PHREEQC. Elle a permis d'entrevoir les possibilités qu'à PHREEQC pour modéliser l'auto-cicatrisation. De nombreuses perspectives sont à envisager et tester afin de l'améliorer :

- Amélioration de la description de la matrice (composition plus complète et meilleure description de l'eau interstitielle) ;
- Modélisation de matériaux cimentaires avec additions notamment le laitier de haut-fourneau (choix des éléments et des réactions chimiques pour décrire le laitier) ;
- Amélioration des paramètres pour décrire le transport. On constate qu'avec les paramètres choisis dans la fonction MIX, il n'est pas possible de prendre en compte l'évolution du coefficient de diffusion en fonction des produits qui se forment peu à peu. De plus, on constate que dès le premier pas de temps, tous les réactifs sont dissous, tous les C-S-H se sont formés et la portlandite progresse linéairement pendant toute la durée simulée. Ces comportements ne traduisent pas ce qui se passe en réalité mais un ajustement des paramètres de transport peut permettre de mieux décrire ces phénomènes.

ANNEXES

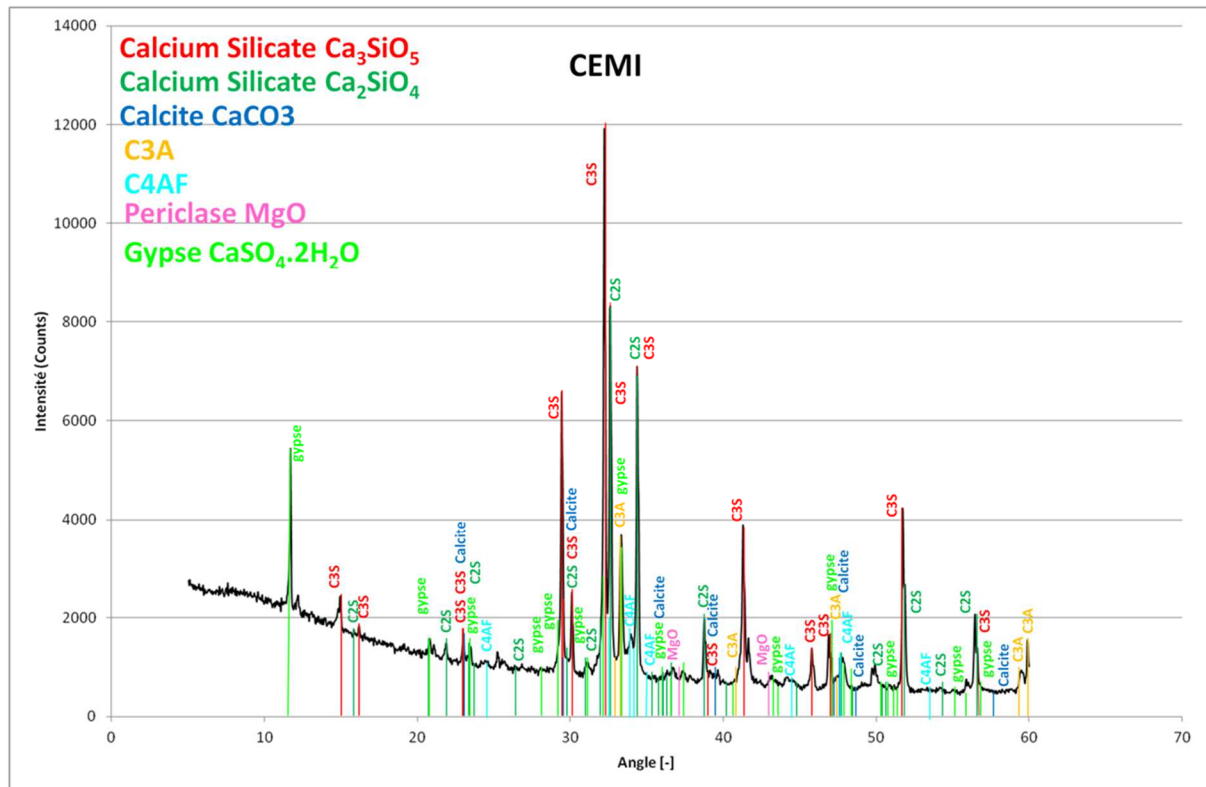
Annexe 1 : Protocole de préparation des mortiers

La même démarche a été adoptée pour chaque gâchée :

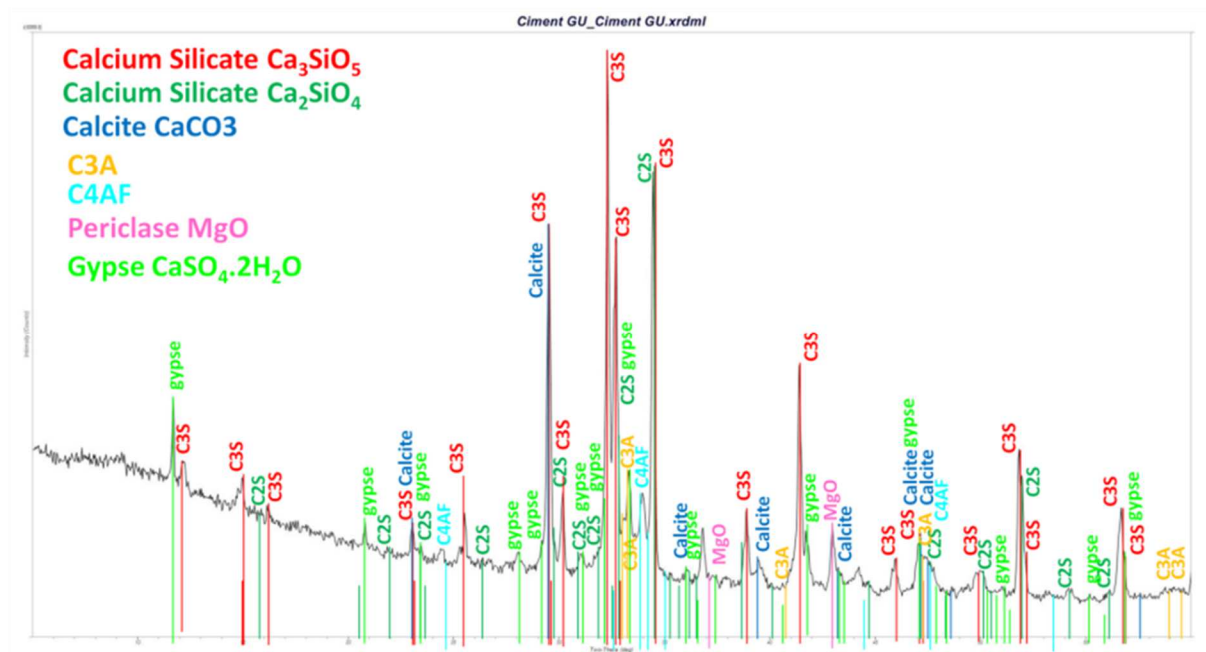
1. Peser les matériaux (eau, sable, ciment, laitier)
2. Humidifier le bol du malaxeur ;
3. Mettre le sable puis le ciment dans le bol ;
4. Fixer le bol sur le malaxeur ;
5. Mélanger pendant 2 minutes à vitesse 1 ;
6. Ajouter l'eau sans arrêter le malaxage;
7. Mélanger pendant 2 minutes à vitesse 1 ;
8. Retirer le bol, racler les bords et laisser reposer 1 minute ;
9. Mélanger pendant 2 minutes à vitesse 2 ;

Annexe 2 : Spectres DRX des matériaux cimentaires

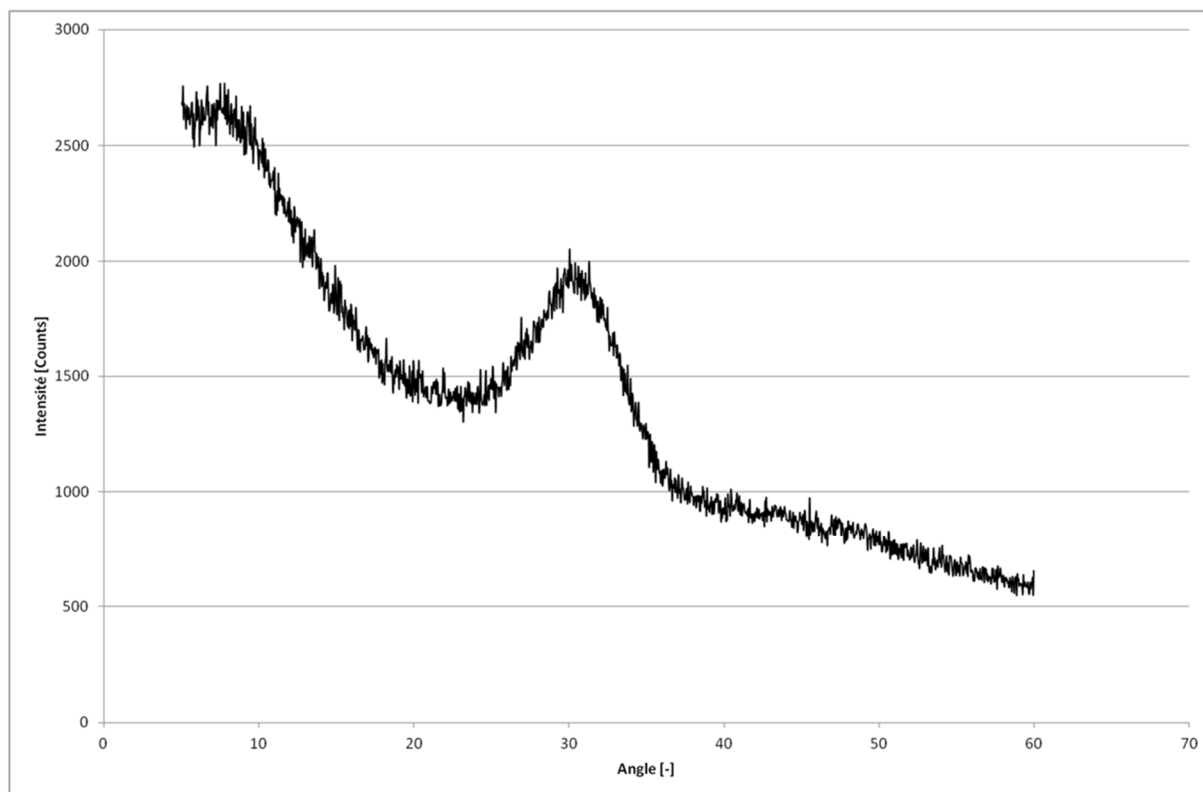
1. Spectre DRX du ciment Portland CEMI



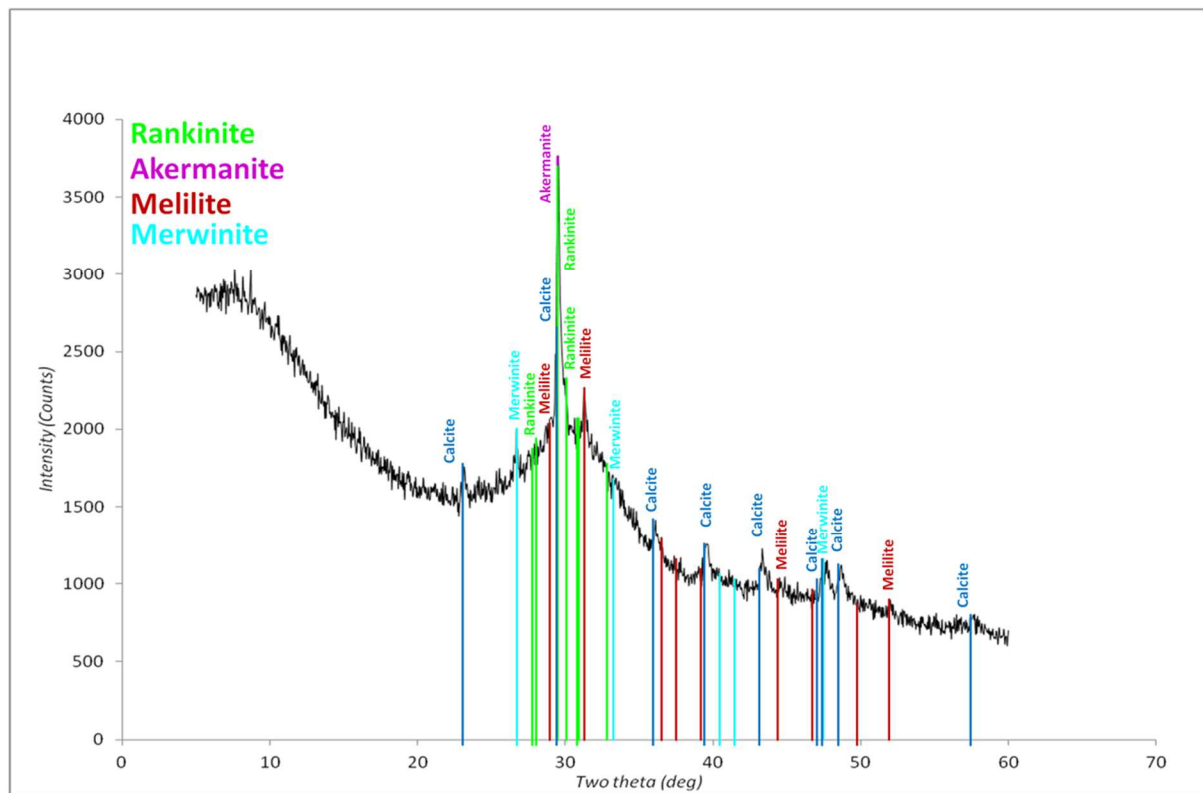
2. DRX du ciment Portland GU



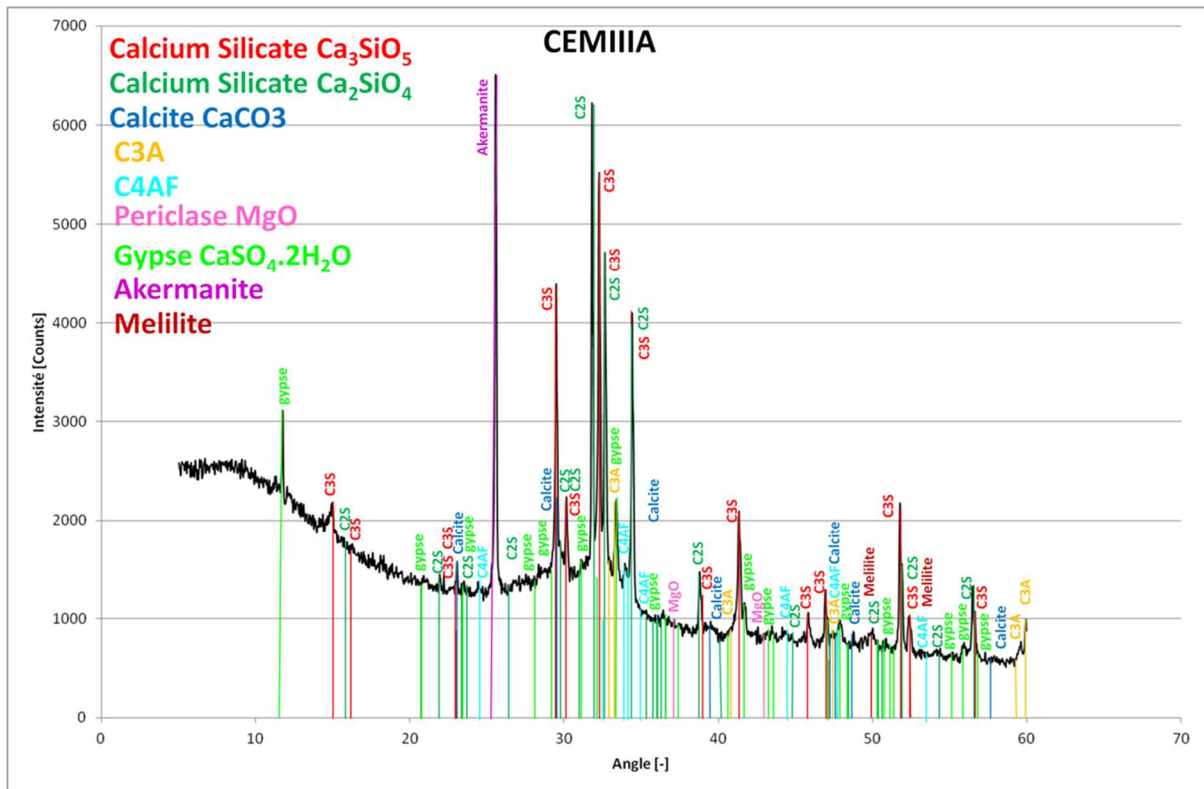
3. DRX du laitier de haut-fourneau ECOCEM



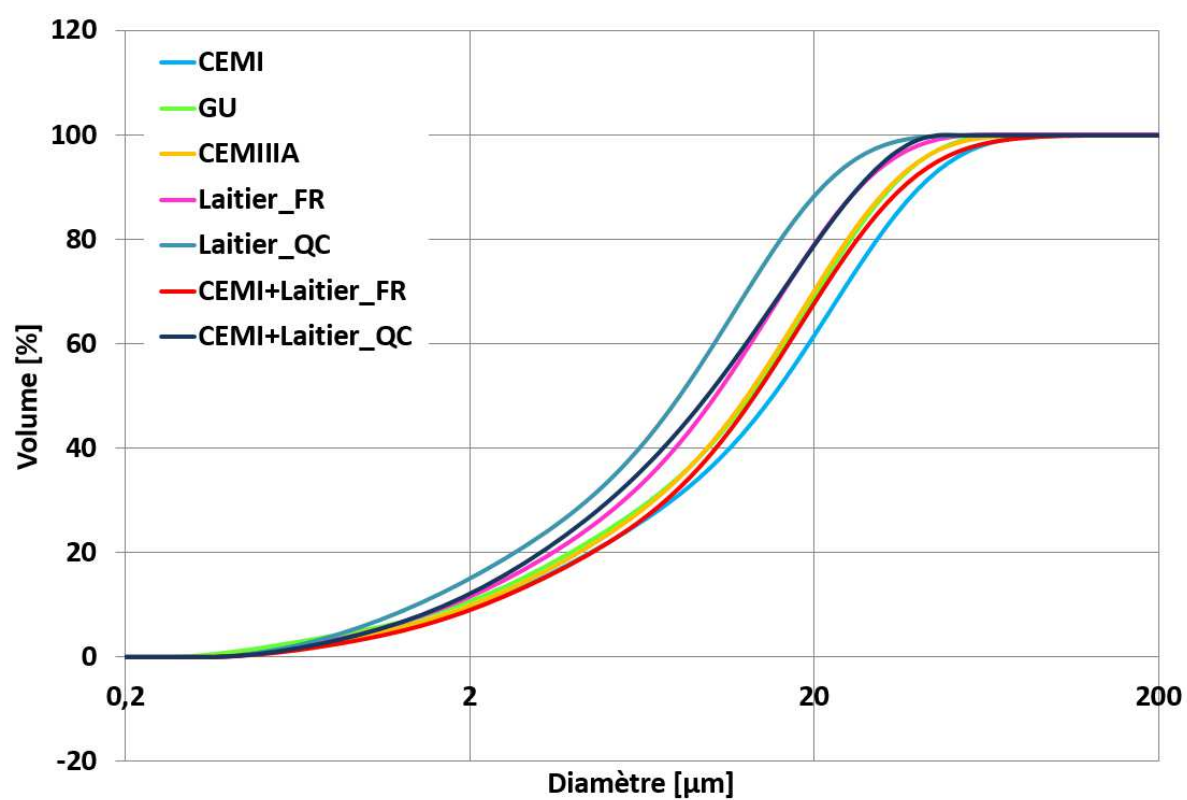
4. DRX du laitier de haut-fourneau HOLCIM



5. DRX du ciment au laitier de haut-fourneau CEMIII/A



Annexe 3 : Courbes cumulatives (granulométrie laser)



Annexe 4 : Essais de perméabilité à l'air (éprouvettes cœurs expansifs) : vérification du régime laminaire et comparaison des modèles de perméabilités

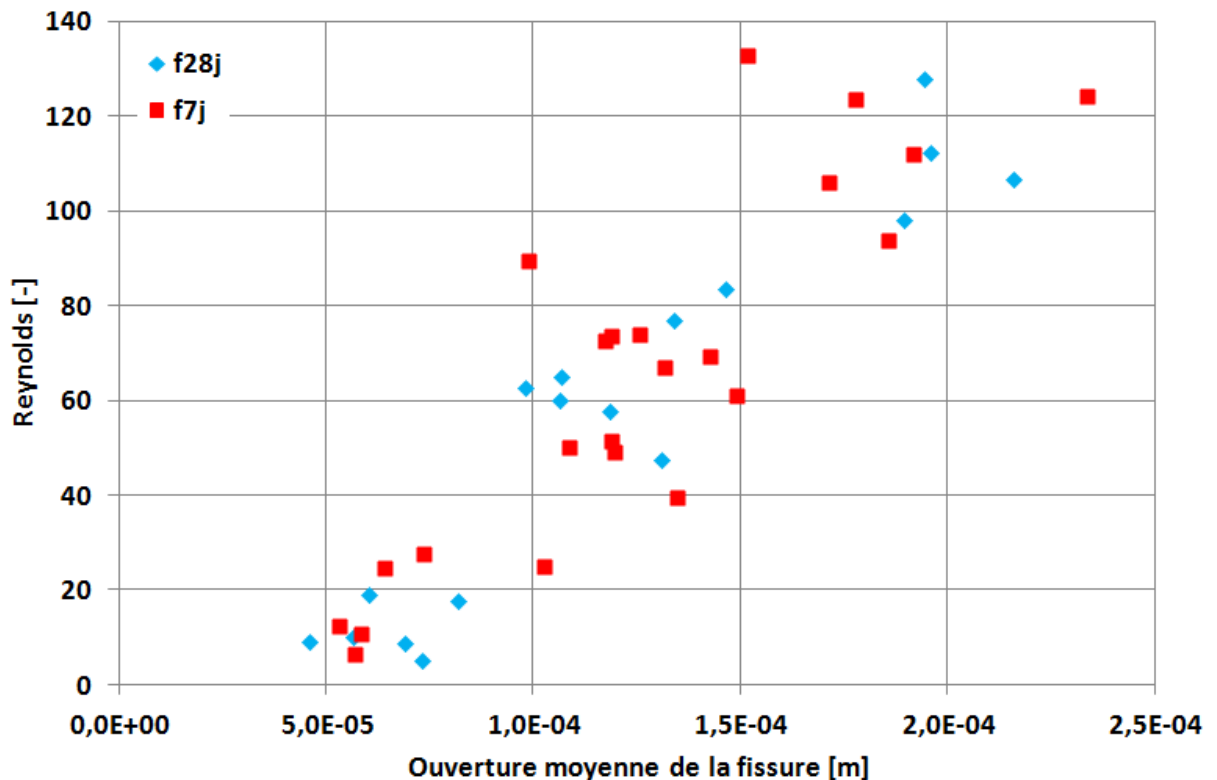
1. Vérification du régime laminaire

Pour vérifier si l'écoulement est laminaire ou turbulent lors de la réalisation de la mesure de débit d'air dans la fissure (essais réalisés sur les éprouvettes des cœurs expansifs), le nombre de Reynolds a été calculé par la formule :

$$Re = \frac{\rho_{air} * V * L}{\mu}$$

Où Re est le nombre de Reynolds (sans dimension), ρ_{air} est la masse volumique de l'air ($\sim 1,20 \text{ kg.m}^{-3}$), μ la viscosité dynamique de l'air ($\sim 1,82 \text{ Pa.s}$), V la cinétique de l'air dans la fissure (m.s^{-1}) et L la dimension caractéristique correspondant ici à la largeur de la fissure (m).

Les résultats obtenus pour l'ensemble des éprouvettes sont présentés ci-dessous :



Quelques soit la largeur de la fissure, il est observé que le nombre de Reynolds est inférieur à 1150. Ces résultats témoignent du régime laminaire de l'écoulement pour l'ensemble des essais réalisés.

2) Comparaison des modèles Perméabilité = f(ouverture de fissure)

Dans son article, [Rastiello, 2014] propose un nouveau modèle pour exprimer la perméabilité au travers d'une fissure en fonction de son ouverture. Ces travaux se basent sur le modèle de Poiseuille qui a modélisé la fissure comme deux plaques parallèles séparées d'une distance a où un fluide

incompressible s'écoule. La résolution des équations de Navier-Stokes pour ce système permettrait d'exprimer la perméabilité par :

$$K = \frac{a^2}{12}$$

Où K est la perméabilité (m²), a la distance entre les deux plaques (m).

Ce modèle présente l'inconvénient de représenter la fissure comme un système parfait où les deux parois de la fissure seraient parallèles où elles ne seraient pas rugueuses. Pour une fissure générée dans un matériau cimentaire, la géométrie et la rugosité de des parois de la fissure ne sont pas aussi parfaites

Pour compenser cela, [Rastiello, 2014] complète le modèle de Poiseuille avec un paramètre α :

$$K = \frac{\bar{a}^2}{12} * \alpha$$

Où K est la perméabilité (m²), \bar{a} est l'ouverture moyenne de la fissure (calculée à partir des surfaces moyennes de la fissure sur chaque face de l'éprouvette) (m), α nouveau paramètre introduit.

Ce nouveau paramètre α est déduit des essais expérimentaux par la loi :

$$\alpha = \beta * \bar{a}^\gamma$$

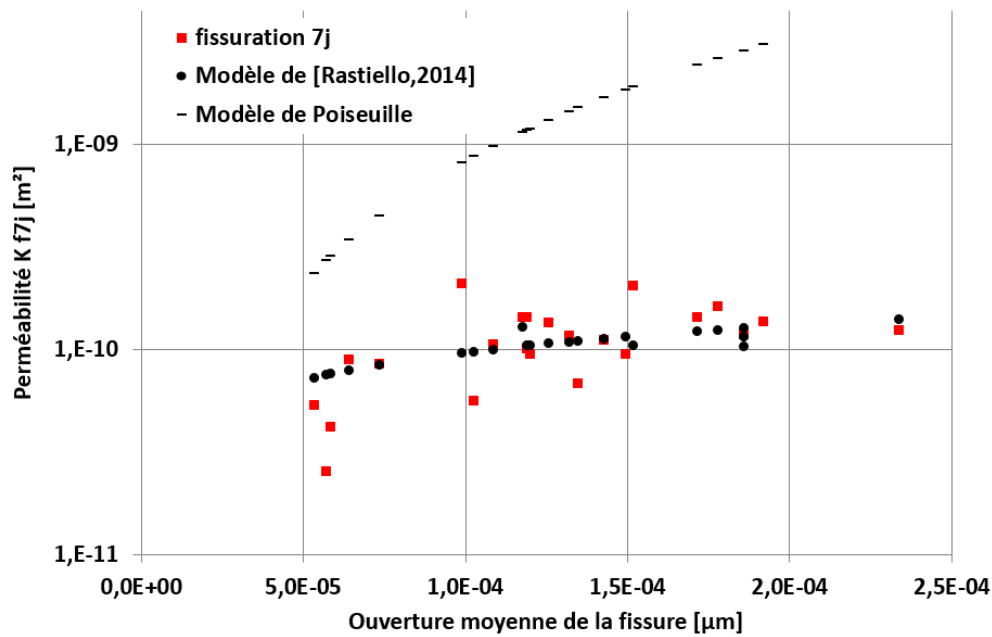
Où β et γ sont déduits par identification.

Ces deux modèles ont été testés sur les mesures de débit d'air réalisées sur les éprouvettes fissurées des cœurs expansifs. La perméabilité a été calculée par la formule :

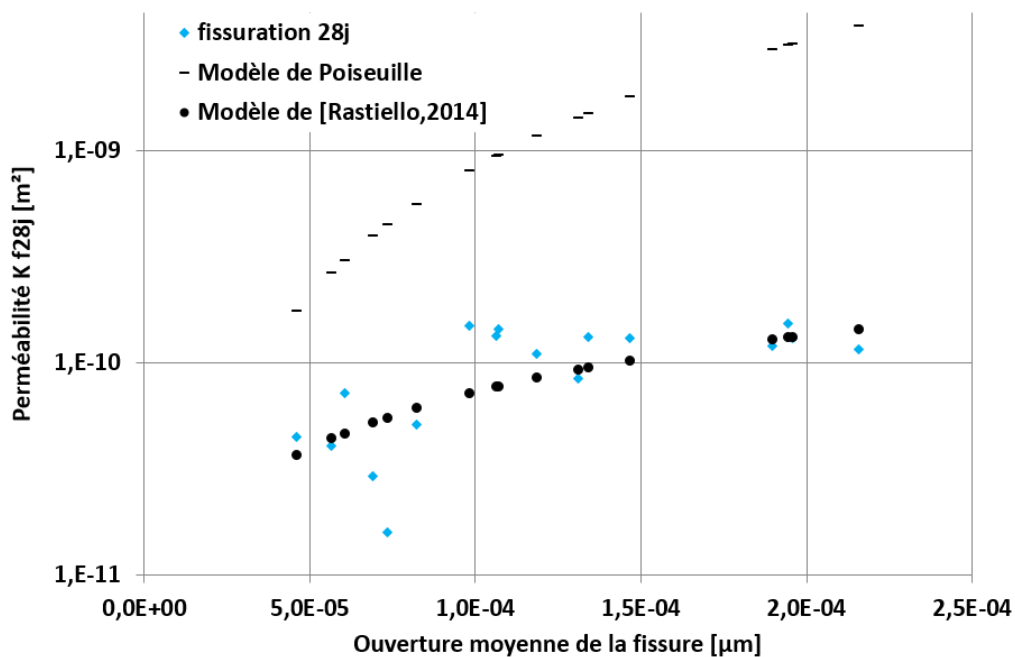
$$K = \frac{Q * \mu}{A * \rho} * \left(\frac{\Delta p}{\Delta x} \right)^{-1}$$

Où K est la perméabilité (m²), Q le débit d'air dans la fissure (m³.s⁻¹), ρ est la masse volumique de l'air (~1,20 kg.m⁻³), μ la viscosité dynamique de l'air (~1,82 Pa.s), A la surface moyenne de la fissure (m²), Δp la différence de pression entre l'amont et l'aval de la cellule de perméabilité () et Δx la longueur de la fissure (5 cm).

Les résultats sont présentés ci-dessous pour la fissuration à 7 et à 28 jours :



Perméabilité en fonction de l'ouverture de la fissure pour fissuration à 7 jours



Perméabilité en fonction de l'ouverture de la fissure pour fissuration à 28 jours

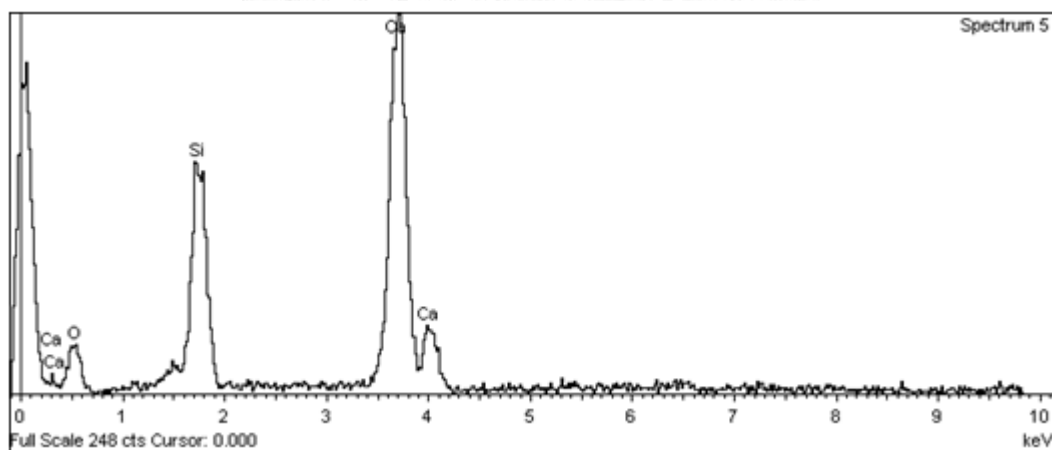
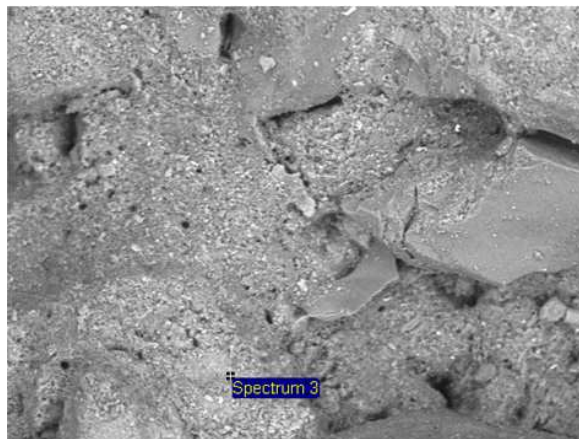
Quel que soit l'âge de fissuration testé, il est observé que le modèle de Poiseuille surestime les valeurs de perméabilité par rapport aux valeurs expérimentales. Cette différence provient du choix d'un modèle plan-plan parfait (pas de prise en compte de la tortuosité de la fissure, de la rugosité des surfaces de la fissure). En revanche, la prise en compte d'un coefficient de réduction α déterminé par identification (modèle de [Rastiello, 2014]) permet de mieux corréliser la perméabilité d'un matériau fissuré en fonction de l'ouverture de la fissure.

Pour l'ensemble des matériaux testés et les différents âges de fissuration, les valeurs de α semblent dépendre principalement de l'ouverture de la fissure qui peuvent être classées dans les trois grandes catégories de fissures étudiées ici :

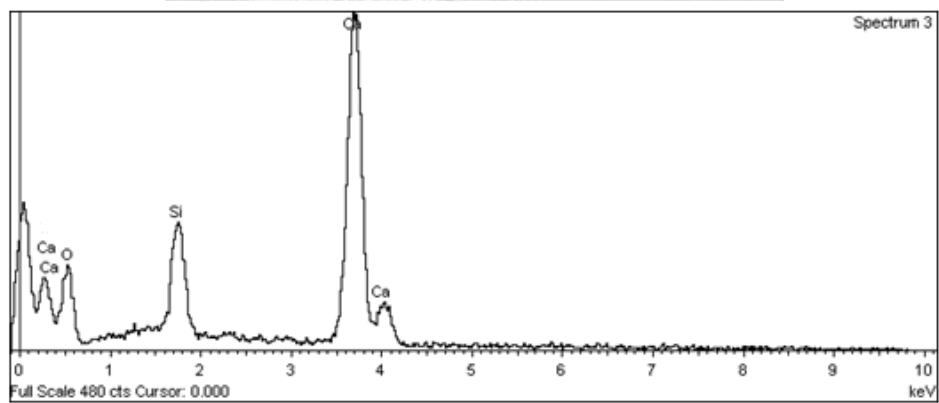
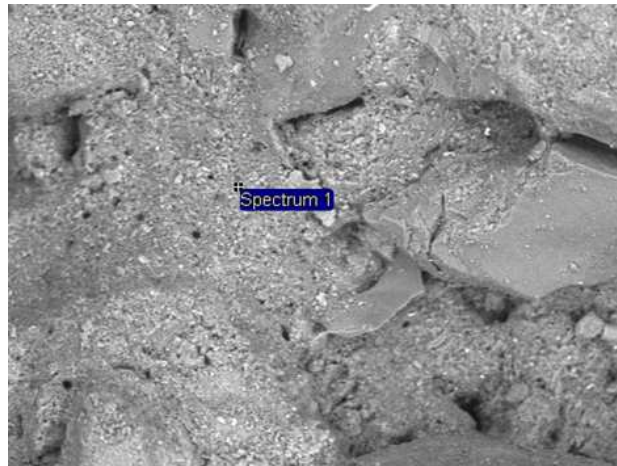
Catégorie de fissure	α [-]
50 μm	6-9
100 μm	11-17
150 μm	23-26

Annexe 5 : Spectres EDS issus des observations MEB réalisés les 5 formulations

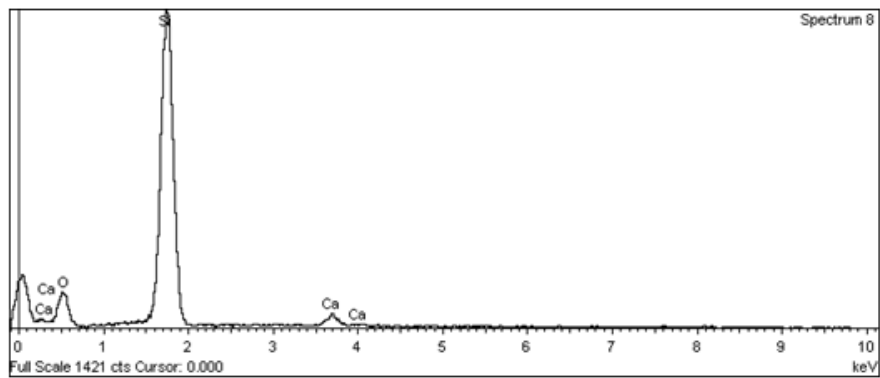
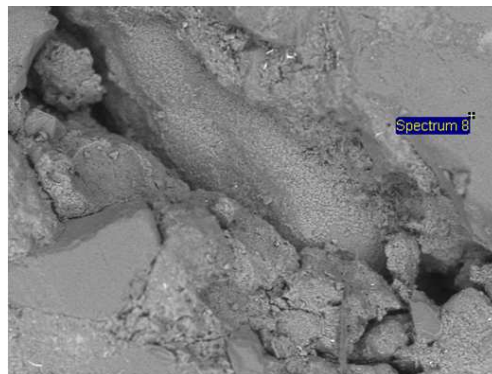
1. Éprouvette CEMI
 - Matrice d'origine



- Produits de cicatrisation

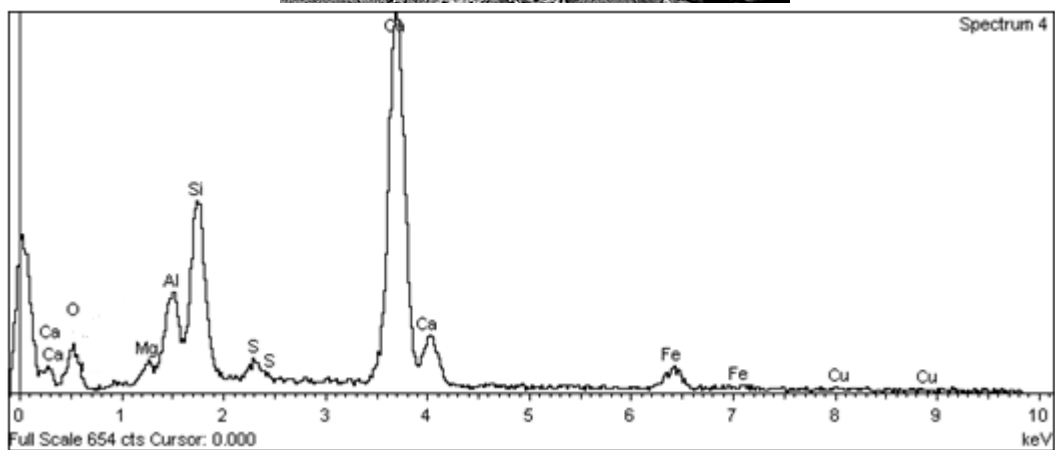
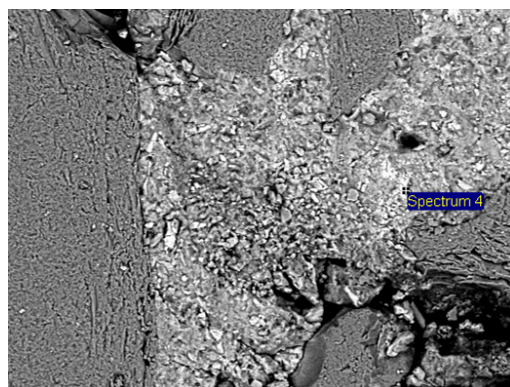
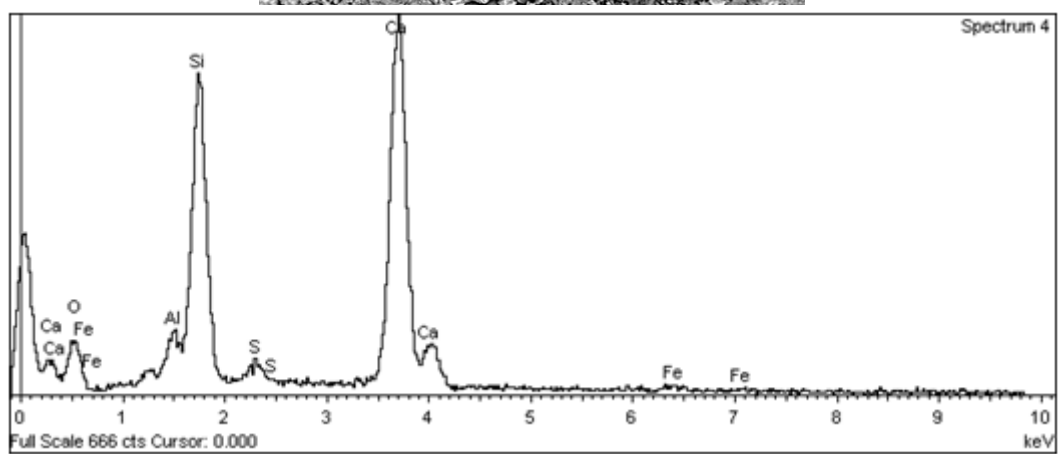
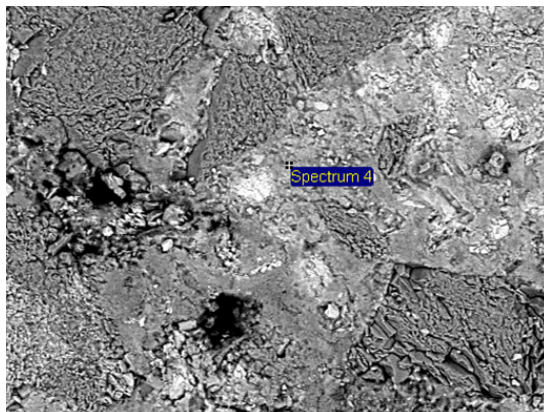


- Sable

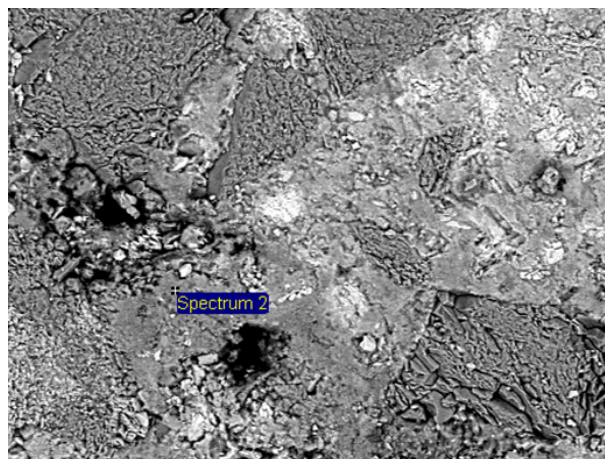
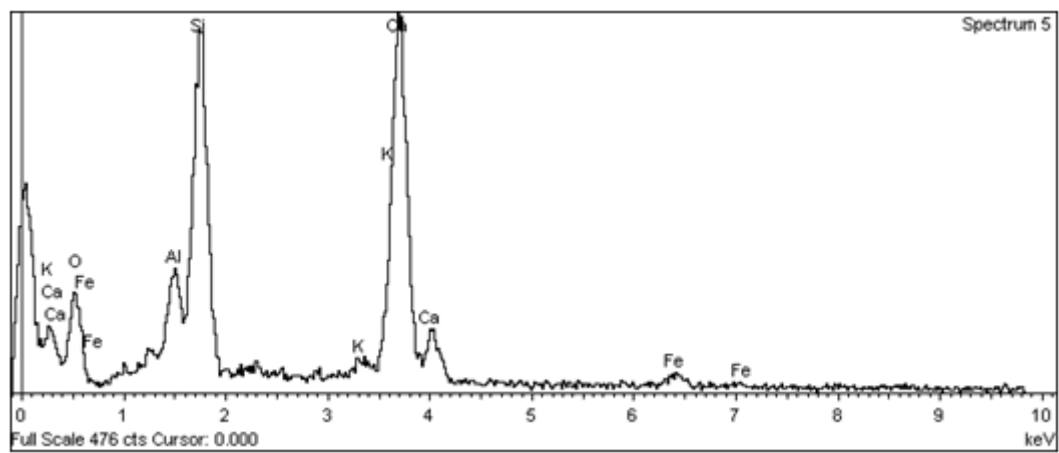
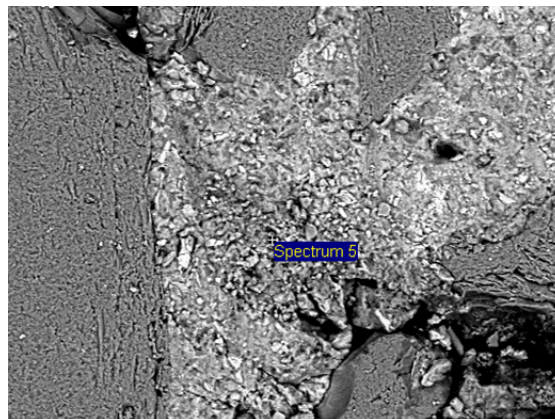


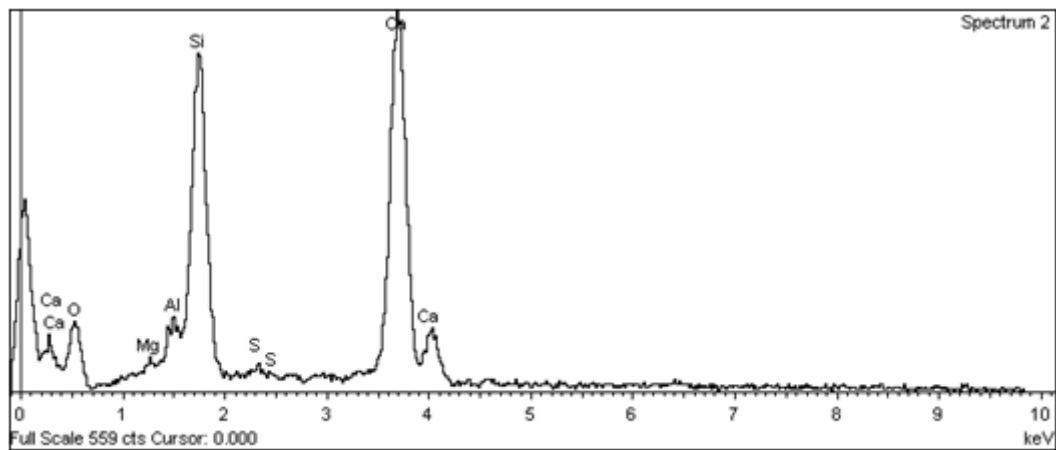
2. CEMI+L (éprouvette CEMI+L_2)

- Matrice d'origine



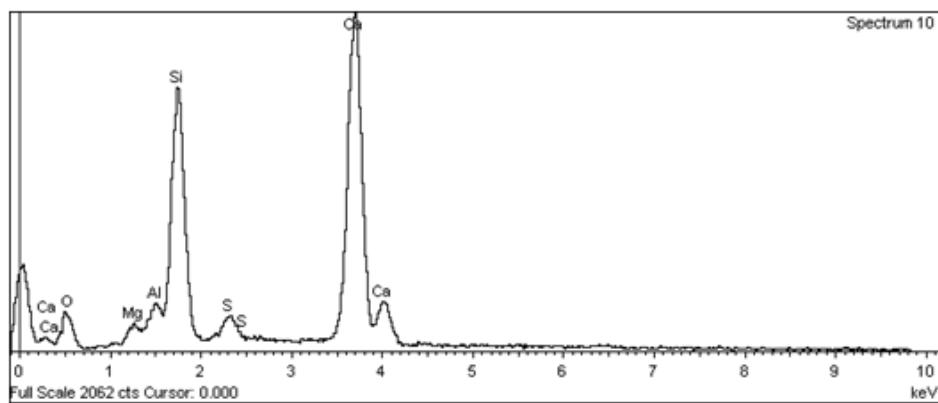
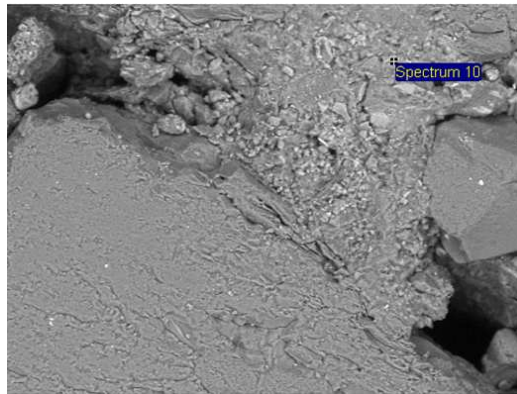
- Produits de cicatrisation



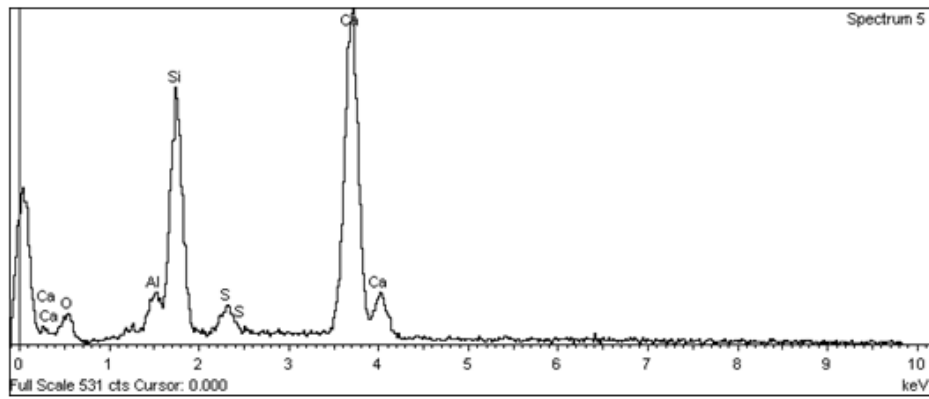
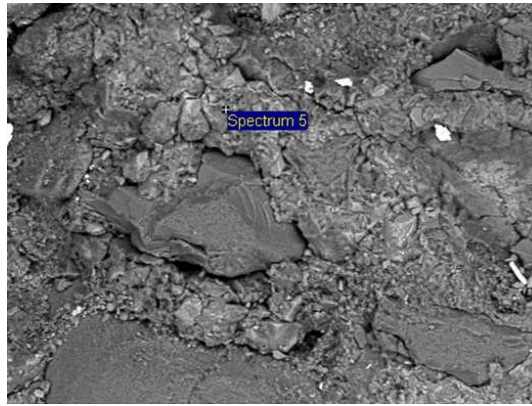


3. CEMIII/A (éprouvette CEMIII/A_1)

- Matrice d'origine

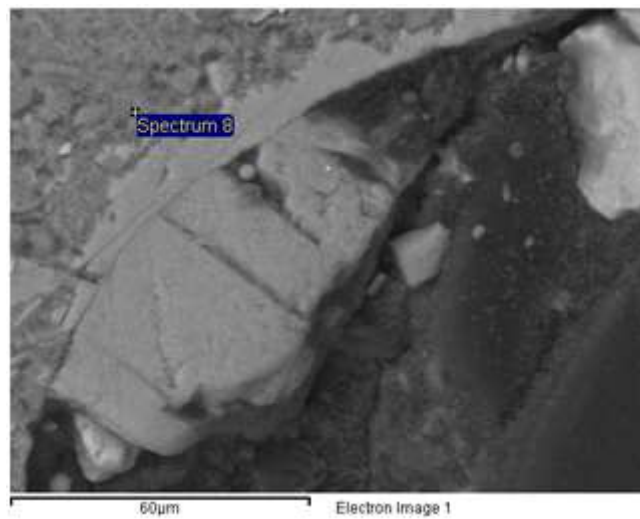


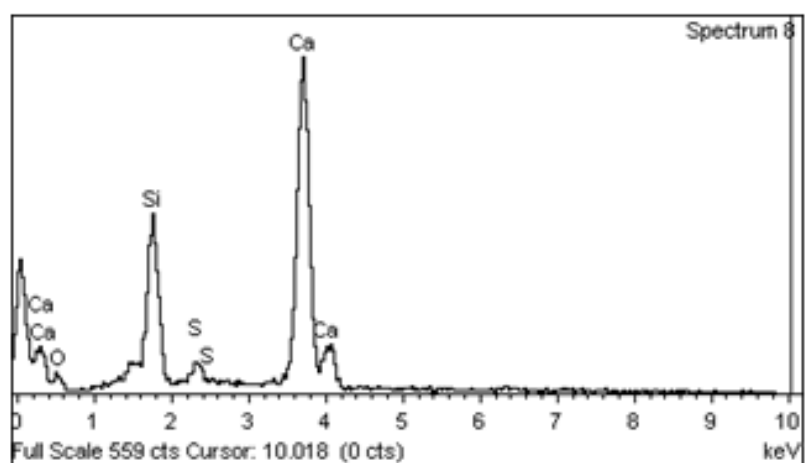
- Produits de cicatrisation



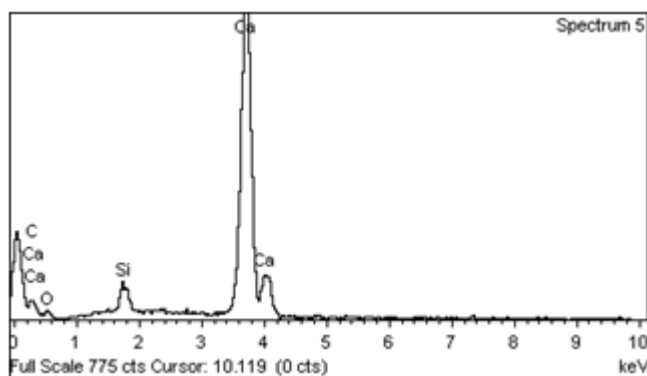
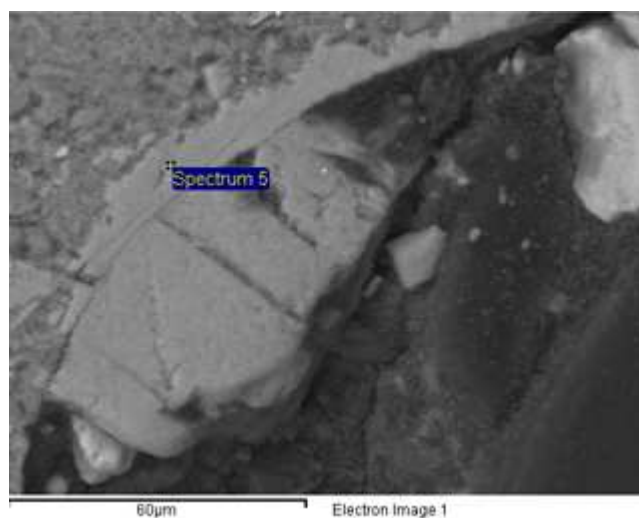
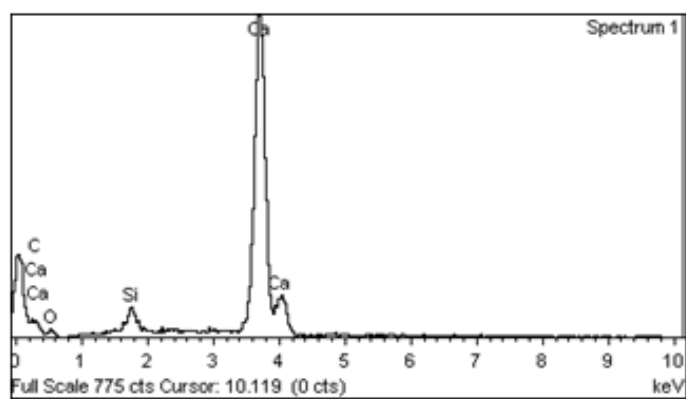
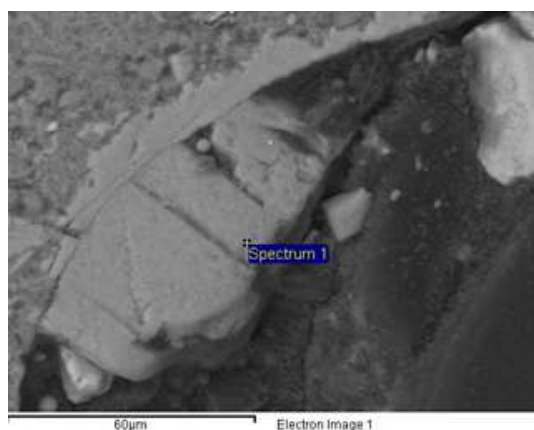
4. GU (éprouvette GU_f28j_56μm)

- Matrice d'origine



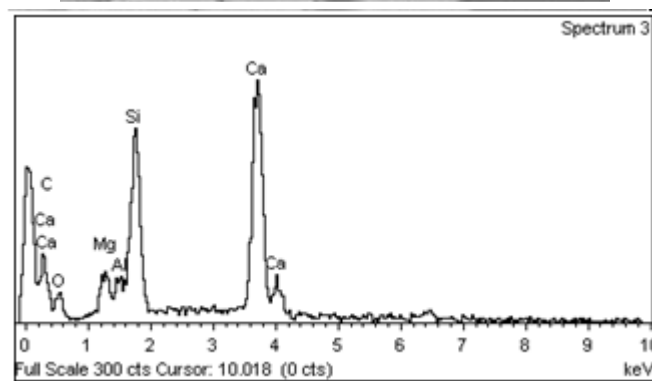
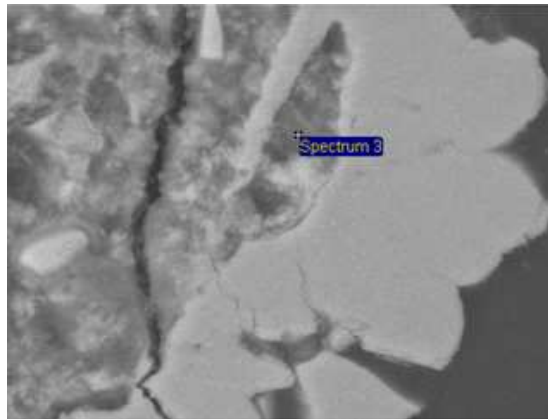


- Calcite

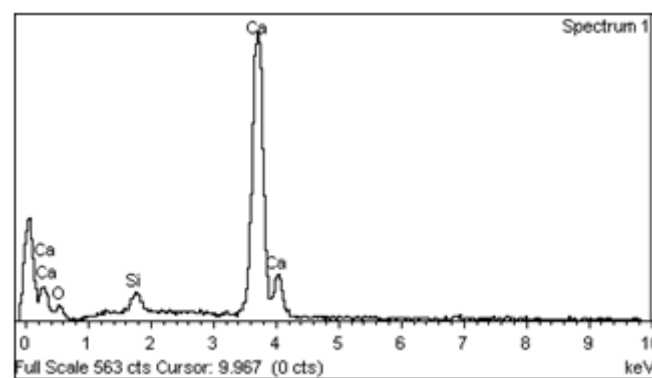
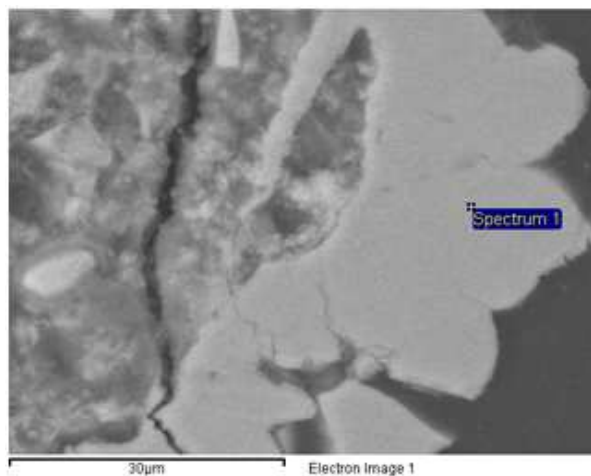


5. GU+L (éprouvette GU+L_f28j_56µm)

- Matrice d'origine



- Calcite



RÉFÉRENCES

- Ahn, T-H., Kishi, T., 2010, “Crack self-healing behavior of cementitious composites incorporating various mineral admixtures”, *Journal of Advanced Concrete Technology*, Vol. 8, No. 2, pp. 171-186.
- Argouges, M., Gagné, R., 2009, “Etude des mécanismes et de la cinétique de l'autocicatrisation dans des mortiers cimentaires fissurés”, Dixième édition des Journées Scientifiques du Regroupement francophones pour la recherche et la formation sur le béton (RF)²B, Cachan, France.
- Argouges, M., 2010, « Etude des mécanismes et de la cinétique de l'auto-cicatrisation dans des mortiers cimentaires fissurés », Mémoire de maîtrise, Université de Sherbrooke, Sherbrooke, Canada.
- Argouges, M. 2011, “Mécanismes et cinétiques de l'autocicatrisation dans des mortiers cimentaires : influence de la refissuration”, Deuxième éditions des journées scientifiques du (RF)²B, Luxembourg.
- Benboudjema, F., 2012, « Contribution à l'analyse des déformations différées dans les matériaux cimentaires et de ses effets dans les ouvrages de Génie Civil », mémoire d'habilitation à diriger les recherches, ENS Cachan, Cachan, France.
- Benboudjema, F., Briffaut, M., D'Aloïa, L., Bahrami, B., 2012, « Etude du comportement au jeune âge de structures massives », XXXème Rencontres AUGC-IBPSA, Chambéry, France.
- Bentz, D., P., 1995, “A three-dimensional cement hydration and microstructure program. I. Hydration rate, heat of hydration and chemical shrinkage”, NISTIR 5756, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, USA, 60 p.
- Bessa-Badreddine, A., 2004, « Étude de la contribution des additions minérales aux propriétés physiques, mécaniques et de durabilité des mortiers », PhD Thesis, Université de Cergy-Pontoise, 236p.
- Beushausen, H., Alexander, M., Ballim, Y., 2012, « Early-age properties, strength development and heat of concrete containing various South African slags at different replacement ratios, *Construction and Building Materials*, Vol.29, pp. 533-540.
- Bijen, J., 1998, “Blast furnace slag cement for durable marine structures”, CIP Royal Library Den Haag, Stichting Betonprisma's-Hertogenbosch, Pays-Bas, p. 62.
- Bouikni, A., Swamy, R., N., Bali, A., 2009, « Durability properties of concrete containing 50% and 65% slag » *Construction and Building Materials*, Vol.23, pp., 2836-2845.
- Briffaut, M., Benboudjema, F., D'Aloia, L., Bahrami, B., Bonnet, A., 2012, “Analysis of cracking due to shrinkage restraint in a concrete tunnel”, *Strategies for Sustainable Concrete Structure*, Aix-en-Provence, France.
- Bullard, J., W., Jennings, H., M., Livingston, R., A., Nonat, A., Scherer, G., W., Schweitzer, J., S., Scrivener, K., L., Thomas, J., J., 2011, “Mechanisms of cement hydration”, *Cement and Concrete Research*, Vol. 41, pp. 1208-1223.

Charron, J.-P., Denarié, E., Brühwiler, E., 2008, « Transport properties of water and glycol in an ultra high performance fiber reinforced concrete (UHPFRC) under high tensile deformation », *Cement and Concrete Research*, Vol. 38, pp. 689-698.

Chen, W, 1997, « Hydration of slag cement – theory, modeling and application », Thèse de doctorat, University of Twente, Twente, The Netherlands.

Chern, J.C., Chan, Y.W., 1989, “Deformations of concrete made with Blast-furnace slag cement and ordinary Portland cement”, *ACI Materials Journal*, 86, pp.372-382.

Clear, C., A., 1985, « The effects of autogeneous healing upon the leakage of water through cracks in concrete », Technical report 559.

Constantinides, G., Ulm, F.-J., 2004, « The effect of two types of C-S-H on the elasticity of cement-based materials : Results from nanoindentation and micromechanical modeling », *Cement and Concrete Research*, Vol.34, pp. 67-80.

Courard, L., Michel, F., 2014, «Limestone fillers cement abse composites : effects of blast furnace slags on fresh and hardened properties », *Construction and Building Materials*, Vol. 51, pp. 439-445.

Darquennes, A., 2009, « Comportement au jeune âge de bétons formulés à base de ciment au laitier de haut fourneau en condition de déformations libre et restreinte », Thèse de Doctorat, Université libre de Bruxelles, Bruxelles, Belgique.

Darquennes, A., Staquet, S., Delplancke-Ogletree, M.-P., Espion, B., 2011, « Effect of autogeneous deformation on the cracking risk of slag cement concretes », *Cement and Concrete Composites*, vol. 33, pp. 368-379.

Darquennes, A., Staquet, S., Espion, B., 2011, “Behaviour of slag cement concrete under restraint conditions”, *European Journal of Environmental and Civil Engineering (EJECE)*, 15/7, pp. 1017-1029.

Darquennes, A., Rozière, E., Khokhar, M., I., A., Turcry, P., Loukili, A., Grondin, F., 2012, « Long term deformations and cracking risk of concrete with high content of mineral additions », *Materials and Structures, Rilem*.

Darquennes, A., Espion, B., Staquet, S., 2013, « How to assess the hydration of slag cement concretes ? », *Construction and building materials*, Vol. 40, pp. 1012-1020.

Dellinghausen, L., M., Gastaldini, A., L., G., Vanzin, F., J., Veiga, K., K., 2012, « Total shrinkage, oxygen permeability, and chloride ion penetration in concrete made with white Portland cement and blast-furnace slag », *Construction and Building Materials*, vol.37, pp.652-659.

Demesttre, C., Charron, J.-P., 2012, « Water permeability of reinforced concrete with and without fiber subjected to static and constant tensile loading », *Cement and Concrete Research*, 42, pp. 945-952.

DeSchutter, G., Taerwe, L., 1995, « General hydration model for Portland cement and Blast Furnace Slag cement », *Cement and Concrete Research*, Vol. 25., No. 3, pp. 593-604.

Dierkens, M., 2005, « Mesures rhéologiques et modélisation de matériaux en cours de prise », Thèse de doctorat, INSA de Lyon, pp. 71-78.

Dhir, R., K., Sangha, C., M., Munday, J., L., 1973, « Strenght and deformation properties of autogenously healed mortars », *ACI Journal, Proceedings*, Vol.70, pp. 231-236.

Djerbi, A., Bonnet, S., Khelidj, A., Baroghel-bouny, V., 2008, “Influence of traversing crack on chloride diffusion into concrete”, *Cement and Concrete Research*, 38, pp. 877-883.

Dubovoy, V., S., Gebler, S., H., Klieger, P., Whiting, D., A., 1986, « Effects of Ground Granulated Blast-Furnace Slags on Some Properties of Pastes, Mortars and Concrete », *Blended Cements*, ASTM STP 897, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, pp. 29-48.

Ducasse-Lapeyrosse, J., 2014, “Etude du potentiel d'autocicatrisation et de biocicatrisation de matériaux cimentaires”, Thèse de doctorat, Université de Lille, Lille, France, Université de Sherbrooke, Sherbrooke, Canada.

Edvardsen, C., 1999, « Water permeability and autogenous healing of cracks in concrete », *ACI Materials Journal*, July-August, pp. 448-454.

Fagerlund, G., Hassanzadeh, M., 2010, « Self-healing of cracks in concrete long-term exposed to different types of water », *Report TVBM-3156*, Lund University, Lund, Suède.

Fan, S., Li, M., 2013, « Characterization of distributed damage and self-healing in cementitious materials based on time-dependent 3-D X-Ray computed microtomography (Micro-CT) », fourth international conference on self-healing materials, Ghent, Belgium.

Feng, X., Garboczi, E., J., Bentz, D., P., Stutzman, P., E., Mason, T., O., 2004, « Estimation of the degree of hydration of blended cement pastes by scanning electron microscope point-counting procedure » *Cement and Concrete Research*, Vol. 34, pp. 1787-1793.

François, D., 2005, « Essais mécaniques des métaux – Essais de dureté », *Technique de l'ingénieur*.

Friedemann, K., Stallmach, F., Kräger, J., 2005, « NMR diffusion and relaxation studies during cement hydration – A non-destructive approach for clarification of the mechanism of internal post curing of cementitious materials » *Cement and Concrete Research*, vol. 36, pp. 817-826.

Fu, X., Hou, W., Yang, C., Li, D., Wu, X., 2000, « Studies on Portland cement with large amount of slag », *Cement and Concrete Research*, Vol. 30, pp.645-649.

Fukuda, D., Nara, Y., Kobayashi, Y., Maruyama, M., Koketsu, M., Hayashi, D., Ogawa, H., Kaneko, K., 2012, « Investigation of self-sealing in high-strength and ultra-low-permeability concrete in water using micro-focus X-ray CT », *Cement and Concrete Research*, vol. 42, pp. 1494-1500.

Gagné, R., Argouges, M., 2012, “A study of the natural self-healing of mortars using air-flow measurements”, *Materials & Structures*, 45 Vol.11, pp. 1625-1638.

Gartner, E., 2011, « Discussion of the paper « Dissolution theory applied to the induction period in alite hydration » by P. Juilland et al., *Cem. Concr. Res.* 40 (2010) 831-844 », *Cement and Concrete Research*, Vol. 41. Pp. 560-562.

Gebregziabihir, B., Peethamparan, S., 2013, “Characterization of alkali activated slag using nano-indentation”, *Third International Conference on Sustainable Construction Materials and Technologies*, Kyoto, Japan.

Geng, H., Li, Q., 2014, « Development of microstructure and chemical composition of hydration products of slag activated by ordinary Portland cement », *Materials Characterization*, Vol. 87, pp. 149-158.

Gérard, B., Marchand, J., 2000, Influence of cracking on the diffusion properties of cement-based materials; Part I : Influence of continuous cracks on the steady-state regime, *Cement and Concrete Research*, 31, pp. 37-43.

Granger, L., 1996, « Comportement différé du béton dans les enceintes de centrales nucléaires : analyse et modélisation », Laboratoire National des Ponts et Chaussées, France.

Granger, S., Loukili, A., Pijaudier-Cabot, G., Chanvillard, G., 2007, « Experimental characterisation of the self-healing of cracks in an ultra high performance cementitious material : Mechanical tests and acoustic emission analysis », *Cement and Concrete Research*, Vol.37, pp. 519-527.

Granger, S., 2006, « Caractérisation expérimentale du phénomène d'auto-cicatrisation des fissures dans les bétons », XXIVèmes Rencontres Universitaires du Génie Civil 2006.

Guillon, E., 2004, « Durabilité des matériaux cimentaires – Modélisation de l'influence des équilibres physico-chimiques sur la microstructure et les propriétés mécaniques résiduelles », Thèse de doctorat, ENS Cachan, Cachan, France.

Guillon, E., Termkhajornit, P., Chen, J., J., 2011, « Analysis of chemical shrinkage on blended cement paste via a coupled thermodynamic/kinetic hydration model », 13th International Congress on the Chemistry of Cement, Madrid, Spain.

Han, J., Zhang, X., Li, Y., 2000, "Study on shrinkage of concrete with slag composite admixture", Shrinkage 2000, Proceedings of the international RILEM Workshop, PRO 17, 16-17 Octobre, Paris, France, Edité par Baroghel-Bouny, V., et Aïtcin, P-C, pp.155-160.

Haralick, R., M., Linda G., S., 1992, "Computer and Robot Vision", Addison-Wesley, I, pp. 28-48.

Hearn, N., 1998, « Self-healing, autogeneous healing and continued hydration : What is the difference ? », *Materials and structures*, Vol.31, pp.563-567.

Henry, M., Darma, I., S., Haraguchi, Y., Sugiyama, T., 2013, « Analysis of cracking in high-strength cementitious materials under heating and re-curing using X-ray CT », Third International Conference on Sustainable Construction Materials and Technologies, Kyoto, Japan.

Hilloulin, B., Grondin, F., Matallah, M., Loukili, A., 2013, "Numerical modelling of autogeneous healing and recovery of mechanical properties in ultra-high performance concrete", fourth international conference on self-healing materials, Ghent, Belgium.

Hilloulin, B., Grondin, F., Loukili, A., Abraham, O., 2014, « Cinétique et potentiel d'auto-cicatrisation des matériaux cimentaires : expériences et modèle de transport réactif », 32^{ème} rencontre de l'AUGC, Polytech Orléans, Orléans, France.

Hilloulin, B., Grondin, F., Matallah, M., Loukili, A., 2014, « Modelling of autogeneous healing in ultra high performance concrete », *Cement and Concrete Research*, vol. 61-62, pp. 64-70.

Hooton, R., D., Stanish, K., Prusinski, J., 2006, "The effect of Ground, Granulated Blast, Furnace Slag (Slag Cement) on the drying shrinkage of concrete", Eight CANMET./ACI, International Conference on Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete.

Hoshen, J., Kopelman, R., 1976, « Percolation and cluster distribution. I. Cluster multiple labeling technique and critical concentration algorithm », Physical Review B, Vol. 14, N°8, pp. 3438-3445.

Hosoda, A., Komatsu, S., Ahn, T., Kishi, T., Ikeno, S., Kobayashi, K., 2009, "Self-healing properties with various crack widths under continuous water leakage", Concrete Repair, Rehabilitation and Retrofitting II, Edition Alexander et al, Taylor & Francis Group, London, United-Kingdom.

Huang, H., Ye, G., 2012, "Simulation of self-healing by further hydration in cementitious materials", Cement and Concrete Composites, vol.34, pp.460-467.

Huang, H., Ye, G., Damidot, D., 2013, "Characterization and quantification of self-healing behaviors of microcracks due to further hydration in cement paste", Cement and Concrete Research, vol.520, pp. 71-81.

Huang, H., Ye, G., Damidot, D., 2014, "Effect of blast furnace slag on self-healing of microcracks in cementitious materials", Cement and Concrete Research, vol. 60, pp. 68-82.

Hugues, T., L., Methven, C., M., Jones, T., G., J., Pelham, S., E. Fletcher, P., Hall, C., 1995, «Determining cement composition by Fourier Transform Infrared Spectroscopy », Advanced Cement Based Materials, vol. 2, pp.91-104.

Ikeda, S., Nakano, T., Nakashima, Y., 2000, « Three-dimensional study on the interconnection and shape of crystals in a graphic granite by X-ray CT and image analysis » Mineralogical Magazine, Vol. 64, N° 5, pp. 945-959.

Ishida, T., Luan, Y., Sagawa, T., Nawa, T., 2011, « Modeling of early age behavior of blast furnace slag concrete based on micro-physical properties », Cement and Concrete Research, Vol. 41, pp. 1357-1367.

Ismail, M., 2006, « Etude des transferts et de leurs interactions avec la cicatrisation dans les fissures pour prolonger la durée de services des infrastructures (ponts, centrales nucléaires », Thèse de doctorat, INSA de Toulouse, Toulouse, France.

Itim, A., Ezziane, K., Kadri, E., 2011, "Compressive strength and shrinkage of mortar containing various amounts of mineral additions", Construction and Buildings Materials, Vol.25, pp. 3603-3609.

Jacobsen, S., Marchand, J., Hornain, H., 1995, « SEM observations of the microstructure of frost deteriorated and self healed concretes », Cement and Concrete Research, Vol. 25, N°8, pp. 1781-1790.

Jacobsen, S., Marchand, J., Boisvert, L., 1996, "Effect of cracking and healing on chloride transport in OPC concrete", Cement and Concrete Research, 26., No. 6, pp. 869-881.

Jacobsen, S., Sellevold, E., J., 1996, "Self-healing of high strength concrete after deterioration by freeze/thaw", Cement and Concrete Research, Vol. 26, N°1, pp. 55-62.

Jang, S., Y., Kim, B., S., Oh, B., H., 2011, "Effect of crack width on chloride diffusion coefficients of concrete by steady-state migration tests", Cement and Concrete Research, 41, pp. 9-19.

Jonkers, H., M., Palin, D., Flink, P., Thijssen, A., 2013, “Microbially mediated carbonation of marine alkaline minerals: potential for concrete crack healing”, fourth international conference on self-healing materials, Ghent, Belgium.

Kishi, T., Ahn, T.-H., Hosada, A., Suzuki, S., Takaoka, H., 2007, « Self-healing behaviour by cementitious recrystallization of cracked concrete incorporating expansive agent », Proceedings of the First International Conference on Self Healing Materials, Noordwijk aan Zee, The Netherlands.

Kishi, T., Maekawa, K., 1995, “Thermal and mechanical modeling of young concrete based on hydration process of multi-component cement minerals”, Proceedings of the international RILEM Symposium on Thermal Cracking in Concrete at Early Ages, SPRINGENSCHMID, R., ed., E & FN Spon, London, pp. 11– 18.

Kolani, B., 2013, « Comportement au jeune âge des structures en béton armé à base de liants composés aux laitiers », Thèse de doctorat, Université de Toulouse, Toulouse, France.

Kolani, B., Buffo-Lacarrière, L., Sellier, A., Escadeillas, G., Boutillon, L., Linger, L., 2012, « Hydration of slag-blended cements », Cement and Concrete Composites, Vol. 34, pp. 1009-1018.

Konsta-Gdoutos, M., S., 2013, « Concrete reinforced with carbon nanotubes (CNTs) and nanofibers (CNFs) », Proceedings of the FraMCoS-8/30GEF Workshop, Toledo, Spain.

Kumar, R., Bhattacharjee, B., 2004, « Assesment of permeation quality of concrete through mercury intrusion porosimetry », Cement and Concrete Research, Vol. 34, pp. 321-328.

Lagier F., Jourdain X., De Sa C., Benboudjema F., Colliat J.B., “Numerical strategies for prediction of drying cracks in heterogeneous materials: comparison upon experimental results”, Engineering Structures, Volume 33, issue 3, 2011, Pages 920 – 931, 2011.

Landis, E.,N., 2013, « Emerging imaging techniques applied to concrete durability », Proceedings of the FraMCoS-8/30GEF Workshop, Toledo, Spain.

Landis, E., N., Bolander, J., E., 2013, « Microstructure – property relationships and the NDE of concrete damage and fracture », Proceedings of the FraMCoS-8/30GEF Workshop, Toledo, Spain.

Laeur, K., R., Slate, F., O., 1956, « Autogeneous healing of cement paste », Journal of the American Concrete Institute, Proceedings, Vol.52, N°10, pp. 1083-1097.

Laskar, M., A., I., Kular, R., Bhattacharjee, B., 1997, « Somme aspects of evaluation of concrete through mercury intrusion porosimetry », Cement and concrete research, Vol. 27, No. 1, pp. 93-105.

Lawrence, C., D., 2004, “The Constitution and Specification of Portland Cements”, LEA’s Chemistry of cement and concrete, 4th edition, Chp. 4, pp. 131-193.

Lee, K., M., Lee, H., K., Lee, S.,H., Kim, G., Y., 2005, « Autogeneous shrinkage of concrete containing granulated blast-furnace slag », Cement and Concrete Research, Vol.36, pp.1279-1285.

Li, H., Wee, T.H., Wong S.F., 2002, “Early age creep and shrinkage of blended cement concrete”, ACI Materials Journal, 99, pp.3-10.

Lim, S.N., Wee, T.H., 2000, “Autogenous shrinkage of ground-granulated blast-furnace slag concrete”, ACI Materials Journal, 97, pp.587-593.

Lothenbach, B., Winnefield, F., 2006, « Thermodynamic modelling of hydration of Portland cement », *Cement and Concrete Research*, Vol.36, pp.208-226.

Lothenbach, B., Winnefield, F., 2008, « Thermodynamic modelling of the effect of temperature on the hydration and porosity of Portland cement », *Cement and Concrete Research*, Vol.38, pp.1-18.

Loving, M., W., 1936, « Autogeneous healing of concrete », Arlington, American Concrete Pipe Association, Bulletin N°13.

Lura, P., Van Breugel, K., Maruyama, I., 2001, “Effect of curing temperature and type of cement on early age shrinkage of high-performance concrete”, *Cement and Concrete Research*, 31, pp.1867-1872.

Mainguy M., Coussy O., Baroghel-Bouny V. 2001, « Role of air pressure in drying of weakly permeable materials », *ASCE Journal of Engineering Mechanics*, 127, Vol. 6, pp. 582-592.

Mechtcherine, V., 2013, « On durability of structural elements and structures made of or strengthened with high-performance fibre-reinforced composites », *Proceedings of the FraMCoS-8/30GEF Workshop*, Toledo, Spain.

Merkel, C., Deuschle, J., Griesshaber, E., Enders, S., Steinhauser, E., Hochleitner, R., Brand, U., Schmahl, W., W., 2009, « Mechanical properties of modern calcite- (*Mergerlia truncata*) and phosphate-shelled brachiopods (*Discradisca stella* and *Lingula anatina*) determined by nanoindentation », *Journal of Structural Biology*, Vol.68, pp. 396-408.

Mills, R., H., 1966, “Factors Influencing Cessation of Hydration in Water-Cured Cement Pastes,” *Special Report No. 90*, Highway Research Board, Washington, D.C., pp. 406-424.

Moranville-Regourd, M., 2004, *Cements made from blastfurnace slag*, Lea’s chemistry of cement and concrete, fourth edition, Chp. 11, pp. 637-678.

Mounanga, P., Khelidj, A., Loukili, A., Baroghel-Bouny, V., « Predicting $\text{Ca}(\text{OH})_2$ content and chemical shrinkage of hydrating cement pastes using analytical approach », *Cement and Concrete Research*, Vol. 34, pp. 255-265.

Mounanga, P., 2009, « Etude expérimentale du comportement de pâtes de ciment au très jeune âge : hydratation, retraits, propriétés thermophysiques », *Thèse de doctorat*, Université de Nantes, Chp. 5.

Natterer, F., 1999, « Numerical methods in tomography », *Acta Numerica*.

Neville, A., 2002, « Autogeneous healing, a concrete miracle? » *Concrete International*, Vol. 24, N°11.

Odler, I., 2004, *Hydration, setting and hardening of Portland cement*, Lea’s chemistry of cement and concrete, fourth edition, Chp. 6, pp. 637-678.

Pal, S., C., Mukherjee, A., Pathak, S., R., « Investigation of hydraulic activity of ground granulated blast furnace slag in concrete », *Cement and Concrete Research*, Vol. 33, pp. 1481-1486.

Panesar, D., K., Francis, J., « Influence of limestone and slag on the pore structure of cement paste based on mercury intrusion porosimetry and water vapour sorption measurements », 2014, *Construction and Building Materials*, Vol. 52, pp. 52-58. Parks, J., Edwards, M., Vikeslan, P., Dudi, A., 2010, « Effect

of bulk water chemistry on autogenous healing of concrete », *Journal of Materials in Civil Engineering*, Vol. 22, No. 5.

Parkhurst, D., L., Appelo, C., A., J., 2013, “Description of input and examples for PHREEQC version 3 – A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations”, U.S. Geological Survey, Techniques and Methods, book 6, chp. A43.

Pertué, A., 2008, “Etude expérimentale du retrait endogène, du fluage propre et de la fissuration des matrices cimentaires aux jeune et très jeune âges”, Thèse de Doctorat, IUT de Saint Nazaire, France, p. 220.

Pimienta, P., Chanvillard, G., 2005, « Durability of UHPFRC specimens kept in various aggressive environments », 10DBMC International Conference on Durability of Building Materials and Components, 17-20 April, Lyon, France.

Piotrowska, E., Malecot, Y., Marin, P., Poinard C., Daudeville, L., 2013, “From tomographic images to mesoscopic modeling of triaxial behavior of concrete” , Proceedings of the FraMCoS-8/30GEF Workshop, Toledo, Spain.

Poinard, C., Piotrowska, E., Malecot, Y., Daudeville, L., Landis, E., N., 2012, « Compression triaxial behavior of concrete : the role of the mesostructure by analysis of X-ray tomographic images », *European Journal of Environmental and Civil Engineering*, 16 : sup1, s115-136.

Popic, A., 2010, « Influence des ajouts minéraux, des granulats fins, de la température et du rapport eau/liant sur le développement et le contrôle du retrait endogène des matrices cimentaires », Thèse de doctorat, Université de Sherbrooke, Sherbrooke, Canada, 531 p.

Promentilla, M., A., B., Sugiyama, T., Hitomi, T., Takeda, N., 2008, « Characterizing the 3D pore structure of hardened cement paste with Synchrotron Microtomography », *Journal of Advanced Concrete Technology*, Vol. 6, N°2, pp. 273-286.

Promentilla, M., A., B., Sugiyama, T., Hitomi, T., Takeda, N., 2009, « Quantification of tortuosity in hardened cement pastes using synchrotron-based X-ray computed microtomography », *Cement and Concrete Research*, Vol. 39, pp. 548-557.

Qian, S., Zhou, J., de Rooij, M., R., Schlangen, E., Ye, G., van Breugel, K., 2009, “Self-healing behavior of strain hardening cementitious composites incorporating local waste materials”, *Cement Concrete Composites*, Vol.31, pp. 613–21.

Qian, S., Z., Zhou, J., Schlangen, E., 2010, « Influence of curing condition and precracking time on the self-healing behaviour of Engineered Cementitious Composites », *Cement and Concrete Composites*, Vol. 32, pp. 686-693.

Ranaivomanana, H., 2010, « Transferts dans les milieux poreux réactifs non saturés : application à la cicatrisation de fissure dans les matériaux cimentaires par carbonatation », Thèse de doctorat, Université de Toulouse – Paul Sabatier, Toulouse, France.

Rastiello, G., Boulay, C., Dal Pont, S., Tailhan, J., L., Rossi, P., 2014, « Real-time water permeability evolution of a localized crack in concrete under loading » *Cement and Concrete Research*, Vol. 56, pp. 20-28.

Reinhardt, H.-W., Jooss, M., 2003, "Permeability and self-healing of cracked concrete as a function of temperature and crack width", *Cement and Concrete Research*, Vol.33, pp.981-985.

Ridler, T., W., Calvard, S., 1978, Picture Thresholding Using an Iterative Selection Method, *IEEE Transactions on systems, man and cybernetics*, 8, No. 8, pp. 630-632.

Rougelot, T., Burlion, N., Bernard, D., Skoczylas, F., 2010, « About microcracking due to leaching in cementitious composites : X-ray microtomography description and numerical approach », *Cement and Concrete Research*, Vol. 40, pp. 271-283. Samouh, H., Rozière, E., Loukli, A., 2012, « Interprétation des mesures de retraits de dessiccation sur les bétons auto-plaçants (BAP) », XXX^{ème} rencontres AUGC-IBPSA, Chambéry, France.

Sahmaran, M., Yildirim, G., Erdem, T., K., 2013, « Self-healing capability of cementitious composites incorporating different supplementary materials », *Cement and Concrete Composites*, Vol.35, pp. 89-101.

Sajedi, F., Abdul, H., Mahmud, H., B., Shafigh, P., 2012, « Relationships between compressive strength of cement slag mortars under air and water curing regimes », *Constructions and Building Materials*, Vol.31, pp. 188-196.

Schindler, A., K., Folliard, K., J., 2005, "Heat of hydration models for cementitious materials", *ACI Materials Journal*, January-February, 102, pp. 24-33.

Schlangen, E., Joseph, C., 2009, "Self-healing Processes in Concrete" in "Self Healing Materials : Fundamentals, Design Strategies, and Applications", Swapan Kumar Ghosh, pp.141-182.

Schlangen, E., Jonkers, H., Qian, S., Garcia, A., 2010, « Recent advances on self-healing of concrete », In : *Proceedings FRAMCOS7*, Jeju, Corée. Soroker, V., J., Desov, A., J., 1936, « Autogeneous healing of concrete », *Zement*, Vol.25, N°30, p. 505.

Sukhotskaya, S., S., Mazhorova, V., P., Terkhin, Y., N., 1983, « Effect of autogeneous healing of concrete subjected to periodic freeze-thaw cycles », *Power Technology and Engineering (formerly Hydrotechnical Construction)*, Vo. 17, No. 6, pp. 294_296.

Tagnit-Hamoun, A., 2014, *Cours de microstructure et physico-chimie des ciments et bétons (GCI-712)*, Université de Sherbrooke, Sherbrooke, Canada.

Taylor, H., F., W., 1997, « *Cement Chemistry* », Thoms Telford edition, second edition.

Ter Heide, N., 2005, « Crack healing in hydrating concrete », MSc Thesis, Delft University, Delft, The Netherlands.

Termkhajornkit, P., Nawa, T., Yamashiro, Y., Saito, T., 2009, "Self-healing ability of fly ash-cement systems", *Cement and Concrete Composites*, 31, pp. 195-203.

Turner, L., 1937, « The autogeneous healing of cement and concrete : its relation to vibrated concrete and cracked concrete », *Proceedings, International Association, Testing Materials*, p. 344.

Thiery, C., 2013, « Tomographie à rayons X », *Techniques de l'ingénieur*

Turcry, P., 2004, « Retrait et fissuration des bétons autoplaçants – Influence de la formulation », Thèse de doctorat, Ecole Centrale de Nantes, France.

Van Breugel, K., 1991, "Simulation of hydration and formation of structure in hardening cement-based materials", Thèse de Doctorat, Université Technique de Delft, Pays-Bas, 305p.

Van Breugel, K., 2009, « Self-healing concepts in Civil Engineering for sustainable solutions : Potentials and constraints », 2nd International Conference on Self-Healing Materials, Chicago, USA.

Vanhamme, M., Ulm, F.-J., 2008, "The nanogranular origin of concrete creep : a nanoindentation investigation of microstructure and fundamental properties of calcium-silicate-hydrates", CEE Report R08-02, DCEE Massachusetts Institute Technology, Cambridge, États-Unis.

Vanhamme, G., 2011, « Étude de la réactivité des laitiers de haut-fourneau dans les ciments de type CEMIII », Thèse de doctorat, Université libre de Bruxelles, Bruxelles, Belgique.

Van Rompaey, G., 2006, « Etude de la réactivité des ciments riches en laitier, à basse température et à temps court, sans ajout chloruré », Thèse de doctorat, Université Libre de Bruxelles, Bruxelles, Belgique.

Van Tittelboom, K., De Belie, N., De Muynck, W., Verstraete, W., 2010, « Use of bacteria to repair cracks in concrete », Cement and Concrete Research, Vol.40, pp.157-166.

Van Tittelboom, K., De Belie, N., Van Loo, D., Jacobs, P., 2011, « Self healing efficiency of cementitious materials containing tubular capsules filled with healing agent », Cement and Concrete Composites, Vol.33, pp.497-505.

Van Tittelboom, K., Gruyaert, E., Rahier, H., De Belie, N., 2012, "Influence of mix composition on the extent of autogenous crack healing by continued hydration or calcium carbonate formation", Construction and Building materials, Vol.37, pp.349-359.

Wang, J., Dewanckele, J., Cnudde, V., Van Vlierberghe, S., Verstraete, W., De Belie, N., 2014, "X-ray computed tomography proof of bacterial-based self-healing in concrete", Cement and Concrete Composites, Vol. 53, pp. 289-304.

Velay, J.-M., 2006, « Simulation expérimentale de la dissolution photochimique d'aérosols terrigènes dans le nuage », Thèse de doctorat, Université Paris 7, Paris, France.

Velez, K., Maximilien, S., Damidot, D., Fantozzi, G. Sorrentino, F., 2001, « Determination by nano-indentation of elastic modulus and hardness of pure constituents of portland cement clinker », Cement and Concrete Research, Vol. 31, pp. 555-561.

Videla, C., Aguilar, C., 2006, « An updated look at drying of Portland and blended Portland cement concretes », Magazine of concrete Research, Vol. 58, N°7, pp.459-476.

Walker, C., 2010, « C-S-H gel models (in PHREEQC) », EMPA, Dübendorf, Switzerland.

Wang, J., Dewanckele, J., Cnudde, V., Van Vlierberghe, S., Verstraete, W., De Belie, N., 2014, "X-ray computed tomography proof of bacterial-based self-healing in concrete", Cement and Concrete Composites, Vol. 53, pp. 289-304.

Wang, Q., Yan, P., Mi, G., 2012, « Effect of blended steelslag-GBFS mineral admixture on hydration and strength of cement » Construction and Building Materials, Vol.35, pp. 8-14.

Wagner, E., F., 1974, « Autogeneous healing of cracks in cement-mortar lining for gray-iron and ductile-iron water pipe », Journal American Water Works Association, Vol. 66, pp. 358-360.

Wu, M., Johannesson, B., Geiker, M., 2012, « A review : self-healing in cementitious materials and engineered cementitious composite as self-healing material », Construction and Building Materials, Vol. 28, pp. 571-583.

Yamada, K., Hosoda, A., Kiski, T., Nozawa, S., 2007, « Crack Self healing properties of expansive concrete with various cements and admixtures », Proceedings of the first International Conference on Self Healing Materials, Noordwijk aan Zee, The Netherlands.

Yang, Z., Ren, W., Mostafavi, M., McDonald, S., A., Marrow, T., J., 2013, « Characterisation of 3D fracture evolution in concrete using in-situ X-ray computed tomography testing and digital volume correlation », Proceedings of the FraMCoS-8/30GEF Workshop, Toledo, Spain.

Ylmén, R., Jäglid, U. Steenari, B.-M., Panas, I., 2009, « Early hydration and setting of Portland cement monitored by IR, SEM and Vicat Techniques », Cement and Concrete Research, vol. 39, pp. 433-439.

Zhou, Z., Li, Z., Xu, D., Yu, J., 2011, « Influence of slag and fly ash on the self-healing ability of concrete », Advanced Materials Research, Vol. 306-307, pp. 1020-1023.

Zhu, W., Hughes, J., J., Bicanic, N., Pearce, C., J., 2007, « Nanoindentation mapping of mechanical properties of cement paste and natural rocks », Materials Characterization, Vol. 58, pp. 1189-1198. ASTM C778-13, « Standard specification for standard sand ».

ASTM C109/C109M-12, « Standard test method for compressive strength of hydraulic cement mortars (using 2-in. or [50-mm] cube specimens) ».

NF EN 196-1, “Méthodes d’essais des ciments, Partie 1: Détermination des résistances mécaniques”, Afnor.

NF EN 196-6, “Méthodes d’essais des ciments, Partie 6 : Détermination de la finesse”, Afnor.

NF EN 196-9, “Méthodes d’essais des ciments, Partie 9 : Chaleur d’hydratation – Méthode semi-adiabatique”, Afnor

NF EN 12390-3, “Essai pour béton durci, Partie 3 : Résistance à la compression des éprouvettes”, Afnor

NF EN 12390-6, “Essai pour béton durci, Partie 6 : Résistance en traction par fendage d’éprouvettes”, Afnor.

NF T01-021 , 1974, « Analyse thermique – Vocabulaire, présentation des résultats », Afnor, France.

XP P18-461, 2012, « Essai sur béton durci – Essai accéléré de migration des ions chlorures en régime stationnaire, détermination du coefficient de diffusion effectif des ions chlorures », Afnor, France.

LCPC, 2002, « Caractéristiques microstructurales et propriétés relatives a la durabilité des bétons », Méthodes d’essai n°58, LCPC, France.

« Plan québécois des infrastructures 2013-2023 », 2013, Direction de la planification et du suivi des investissements en infrastructures.

« Infociments 2013 : l'essentiel », 2012, Infociments.